

UNIVERSITY OF HAWAII  
JUL 20 '51

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den  
**KOLLOID-BEIHEFTEN**

Herausgegeben von

**LOTHAR HOCK**

MARBURG/LAHN

**F. HORST MÜLLER**

MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München**INHALT***Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der T. H. Hannover*

Scheele, W. und Th. Timm, Der Fließvorgang bei Polymerisaten und seine Analogie zur dielektrischen und mechanischen Dispersion (mit 2 Abb.) . . . . . 129

*Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem*

Umstätter, H. und R. Schwaben, Strukturmechanik rheonomer Systeme XVII: Quasiviskosität und Strukturviskosität (mit 5 Abb.) 134

*Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen*

Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit (Mercaptoverbindungen) (mit 1 Abb.) . . . . . 142

*Aus dem Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation II. Polystyrol-Latices mit Nekal: Methodisches, Teilchenzahl und Emulgatormenge (mit 1 Abb.) . . . . . 144

*Aus dem Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation

III. Styrol- und 2-Chlorbutadien-Latices mit Nekal und Natriumoleat (mit 1 Abb.) . . . 148

*Aus dem Forschungslaboratorium der AB Svensk Torvförädling, Stockholm*

Westlin, A. und O. Theander, Die Elektroosmose von Torf (mit 18 Abb.) . . . . . 153

**Wissenschaftliche Kurzberichte***Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen*

Hoyer, H., Wasserstoffbrückenbindung und elektrographische Isomerentrennung . . . 164

*Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof*

Lang, H., Zur Auswertung osmotischer Messungen (mit 1 Abb.) . . . . . 165

**Tagungsberichte**

Hauser, E. A. (Cambridge/Mass.), Bericht über die Tagung der Abt. f. Kolloid-Chemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in Boston, Mass. vom 1.—5. April 1951 und in Cleveland, Ohio vom 8.—12. April 1951 . . . 166

Müller, F. H. (Marburg/L.), Bericht über die 50. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Göttingen vom 3.—6. Mai 1951 . . . . . 178

**Bücherbesprechungen** . . . . . 179**Referate** . . . . . 182

### Mitarbeiter-Bedingungen:

**Manuskripte** werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitschötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

**Abbildungen** müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

**Wissenschaftliche Kurzberichte**, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

**Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.**

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

### Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4–5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

## Der Fließvorgang bei Polymerisaten und seine Analogie zur dielektrischen und mechanischen Dispersion

Von W. Scheele und Th. Timm

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. März 1951)

### I

In seinem ausgezeichneten Buch „Mechanical Behavior of High Polymers“ schreibt T. Alfrey<sup>1)</sup> über das Modell (Ersatzbild), mit Hilfe dessen man sich das Zustandekommen des elastisch-viskosen Verhaltens der Polymerisate erklären kann: „It will be shown later that the model in figure 48 (page 104) is extremely oversimplified, for several reasons. In the first place there is no reason to expect, a priori, that the flow element, mechanism 3 (Fig. 48), represents a Newtonian flow, characterized by a viscosity coefficient alone. The „internal viscosity“, which retards the establishment of elastic element of mechanism 2 may also be „non-Newtonian“. U. E. erübrigt sich eine Erweiterung und Verfeinerung des Ersatzbildes durch Einführung nicht-Newtonscher Flüssigkeiten in den Dämpfung und irreversibles Fließen darstellenden Mechanismen 2 und 3 (Stempel im Kolben); denn wir meinen immer, daß Polymerisate, deren mechanisches Verhalten mit dem in Frage stehenden Modell beschrieben werden kann, auch nicht-Newtonsches Fließen zeigen können.

Elastisch-viskoses Verhalten zeigen z. B. die Polyvinylacetate; sie ergeben Fließkurven, wie sie für nicht-Newtonsche Systeme typisch sind. Werden Polyvinylacetate einer Schubspannung unterworfen, so erfolgt die dabei eintretende Verformung nach Ablauf eines Anlaufvorganges mit konstanter Geschwindigkeit. Nach Aufheben der Spannung aber erweist sich die Verformung — besonders bei den höherpolymeren Produkten — als zum größten Teil, zuweilen auch als praktisch vollständig reversibel. Das Material nimmt langsam seine ursprüngliche

Gestalt wieder an. Diese Verhältnisse werden besonders durch die Abb. 49 in dem zitierten Buch von T. Alfrey veranschaulicht und dort unter Zuhilfenahme des erwähnten Ersatzbildes gedeutet.

Vielleicht trägt es zum Verständnis des nicht-Newtonschen Fließens der Polymerisate bei, wenn man einmal Beziehungen aufzeigt, die zwischen dem stationären Fließvorgang und anderen Deformationsvorgängen bestehen. Das soll in der vorliegenden Abhandlung geschehen. Dazu aber mögen zunächst nochmals die Ergebnisse zusammengestellt werden, die wir im Zuge unserer experimentellen Arbeiten über das stationäre nicht-Newtonsche Fließen lösungsmittelfreier Polymerisate erhalten haben<sup>2)</sup>.

1. In größerem Schubspannungsbereich gehorchen die nicht-Newtonschen Fließkurven der de Waele-Ostwaldschen Formel<sup>3)</sup>.

$$v = k\tau^n \quad (1)$$

$v$  = Fließgeschwindigkeit,  $\tau$  = Schubspannung,  $n$  und  $k$  = Konstanten.

2. Im Bereich äußerst kleiner sowie bei sehr hohen Schubspannungen sind die Fließkurven Geraden.

3. Zwischen dem Exponenten  $n$  und dem Logarithmus der Konstanten  $k$  der de Waele-Ostwaldschen Formel besteht eine lineare Abhängigkeit mit für alle Stoffe gleicher Neigung.

4. Bezieht man die Konstante  $k$  jeweils auf ihren Wert für  $n=1$ , so fallen alle Ge-

<sup>2)</sup> Scheele, W., Z. Naturforschg. **4a**, 433 (1949); W. Scheele u. Th. Timm, ebenda **4a**, 639 (1949); W. Scheele, N. Ellerbroek u. I. Friedrich, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949); W. Scheele, ebenda, **115**, 114 (1949); W. Scheele u. Th. Timm, ebenda **116**, 129 (1950); **120**, 103 (1951).

<sup>3)</sup> de Waele, A., J. Oil Col. Chem. Ass. **6**, 33 (1923); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925); **47**, 176 (1929).

<sup>1)</sup> Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers 107 (New York 1948).

raden  $n = f(\log k)$  zusammen. Damit aber wird gezeigt, daß sich alle Stoffe im nicht-Newton'schen Gebiet in vergleichbarem Zustand befinden. So gesehen, beinhaltet die Potenzformel (1) ein rheologisches Korrespondenzprinzip.

5. Der Exponent  $n$  geht mit der Temperatur durch ein Maximum; die Erscheinung des nicht-Newton'schen Fließens hat also jeweils eine Temperatur maximaler Ausprägung.

6. Bei der Temperatur des  $n$ -Maximum ( $T_n$ ) hat die Temperaturfunktion des Verformungsintegrals  $\int \tau dv$  (Verformungsleistung) einen Knick.

7. Die Temperatur  $T_n$  fällt in den Bereich experimenteller Einfriertemperaturen, wie sie sich in einem Knickpunkt der Volumen-Temperaturkurven zu erkennen geben<sup>4)</sup>. Vielleicht kann man in Analogie zur „dielektrischen Einfriertemperatur“ auch von einer „rheologischen Einfriertemperatur“ sprechen.

8. Bei der Temperatur des  $n$ -Maximum ist das Verformungsintegral  $\int \tau dv$  für alle Polymerisate praktisch konstant, gleiche obere Grenze des Integrals vorausgesetzt.

9. Der Exponent  $n$  nimmt ( $T = \text{const}$ ) mit steigendem Polymerisationsgrad zu und ist im übrigen umso größer, je hochelastischer das betreffende Polymerisat ist.

10. Das Maximum des Exponenten  $n$  verschiebt sich — wie auch die Einfriertemperatur — mit steigendem Polymerisationsgrad nach höheren Temperaturen.

Bei hochpolymeren Verbindungen im lösungsmittelfreien Zustand ist der experimentelle Nachweis der linearen Äste der Fließkurven bei kleinen und großen Schubspannungen (Fließgeschwindigkeiten) nicht leicht zu führen; mit unseren derzeitigen apparativen Hilfsmitteln ist er uns bislang nicht gelungen. Wohl aber konnten wir aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Verformung vom Geschwindigkeitsgefälle das Bestehen der linearen Stücke der Fließkurven ableiten. Demnach müssen die Fließkurven lösungsmittelfreier Polymerisate den gleichen Habitus besitzen wie die nicht-Newton'schen Lösungen, für die W. Philippoff<sup>5)</sup> den Nachweis der linearen Teile der Fließkurve erbracht hat.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu: E. Jenckel, Kolloid-Z. 120, 160 ff. (1951), dort findet man auch weitere Literaturangaben. T. Alfrey, loc. cit., 120 ff.

<sup>5)</sup> Philippoff, W., Die Viskosität der Kolloide 113 ff. (Dresden u. Leipzig 1942). In diesem ausgezeichneten Buch findet man auch weitere Literaturangaben zu der hier behandelten Frage.

Eine doppelt logarithmische Darstellung der Fließkurve eines lösungsmittelfreien Polymerisates ergibt daher grundsätzlich das Kurvenbild der Abb. 1a. Die Kurve besteht aus zwei linearen Ästen mit der Steigung 1:1. Hier liegt Newton'sches Fließen vor mit den definierten Viskositäten  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  nach W. Philippoff. Der Exponent in (1) hat den Wert  $n = 1$ . Das diese beiden linearen Äste verbindende Kurvenstück umfaßt das nicht-Newton'sche Gebiet. Hier ist  $n > 1$  und muß notwendigerweise mit der Schubspannung durch ein Maximum gehen. Die Funktion

$$\frac{d \ln v}{d \ln \tau} = n = \varphi_1(\tau) \quad (2)$$

hat — wie die schematische Abb. 1b zeigt — ein Maximum.

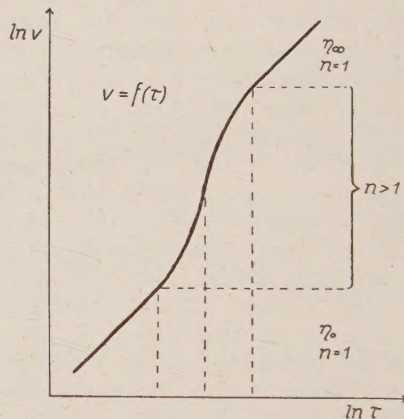


Abb. 1a

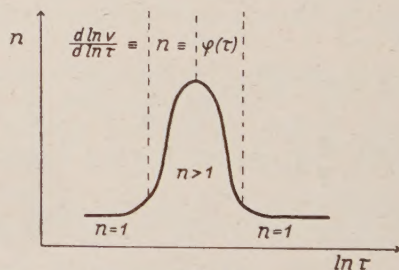


Abb. 1b

Abb. 1 Schematische Darstellung einer gesamten Fließkurve in doppeltlogarithmischer Darstellung (1a) und schematische Darstellung der Abhängigkeit des Exponenten  $n$  von der Schubspannung (1b)

Auf die S-förmige Gestalt der Fließkurven von Lösungen eukolloider Verbindungen\*) hat W. Philippoff aufmerksam gemacht und gleichzeitig auf die qualitative Ähnlichkeit aller Fließkurven hingewiesen; und eben dieser Hinweis scheint ganz dem

\*) Der Begriff „eukolloid“ wird hier im Sinne von Wo. Ostwald gebraucht, der unter Eukolloiden solche Kolloide versteht, deren Partikel die chemischen Moleküle sind.

von uns aufgefundenen Korrespondenzprinzip zu entsprechen, nämlich der für alle Stoffe im nicht-Newton'schen Zustand gleichen Abhängigkeit der beiden Konstanten in (1) voneinander<sup>6)</sup>. Dieser sehr bemerkenswerte Zusammenhang wird durch die bei Betrachtung größerer Schubspannungsbereiche zu erwartende Schubspannungsabhängigkeit des Exponenten  $n$  nicht eingeschränkt.

Wenn man nun das Maximum des Exponenten  $n$  über der Schubspannung nicht immer experimentell nachweisen kann, so hat das seinen Grund in dem bei den gebräuchlichen Plastometern immerhin doch noch kleinen Schubspannungsbereich; und der überall bestätigte Befund, daß die Fließkurven von Polymerisaten in größerem Schubspannungsbereich der Interpolationsformel (1) gehorchen, findet seine Erklärung in der offenbar beträchtlichen Unempfindlichkeit der Funktion (2).

Das Auftreten eines Maximum des Exponenten  $n$  in Abhängigkeit von der Schubspannung findet nun sein Analogon in dem Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten  $n$ , letztlich also in einem Maximum der Funktion

$$\frac{d \ln v}{d \ln \tau} = n = \varphi_2(T). \quad (3)$$

Es war sicherlich ein Vorteil, daß wir die viel empfindlichere Funktion (3) untersuchten, die uns zur Auffindung des so wichtigen Maximum in der Temperaturabhängigkeit des Exponenten  $n$  in (1) geführt hat, das an und für sich ein Maximum von  $n$  mit der Schubspannung fordert<sup>\*)</sup>. Die Dinge liegen aber ähnlich wie bei den dielektrischen Messungen an Hochpolymeren. Von F. Würstlin<sup>7)</sup> ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß es zumeist vorteilhafter ist, die empfindlichere Temperaturdispersion der Dielektrizitätskonstanten zu untersuchen als deren sich über ausgedehnte Bereiche erstreckende Frequenzab-

hängigkeit. In unserem Falle sagen wir: Es war vorteilhaft, die empfindlichere Temperaturabhängigkeit des Exponenten — also die Funktion (2) — zu untersuchen als dessen sich über offensichtlich sehr große Bereiche erstreckende Abhängigkeit von der Schubspannung — also die Funktion (3) —.

## II.

Die voranstehenden Bemerkungen über die Abhängigkeit des Exponenten  $n$  von Schubspannung und Temperatur fordern nun dazu heraus, die bei stationärem Fließen angetroffenen Verhältnisse den bei periodischen Verformungen grundsätzlich zu beobachtenden Erscheinungen an die Seite zu stellen.

Eine solche Betrachtung scheint statthaft, weil alle drei Verformungen die nämliche Ursache haben: Jeder „angesprochene“ Zusammenhaltsmechanismus hat seine diskrete Relaxationszeit  $\lambda$ . Bei Vorgängen, die in einer Zeit verlaufen, die kleiner als die Relaxationszeit ist, können die Bewegungsmechanismen nicht folgen; Vorgänge, deren Zeitdauer größer als die Relaxationszeit ist, verlaufen dem ausgeübten Zwange proportional. Sobald nun Versuchszeit und Relaxationszeit kommensurabel werden, tritt Dispersion auf und zwar in allen Fällen. Daß die dann zu beobachtenden Erscheinungen übereinstimmende Verhältnisse liefern, sollte man danach erwarten<sup>\*)</sup>.

Was sich nun zeigt, fassen wir folgendermaßen zusammen:

1a) Im Bereich vergleichsweise sehr kleiner Frequenzen  $\nu$  zeigt die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  Dipole enthaltender Polymerisate einen Abfall mit der Frequenz (Frequenzdispersion von  $\epsilon$ ). Die Dielektrizitätskonstante setzt sich vektoriell aus einem Realanteil  $\epsilon'$  und einem um 90° dazu phasenverschobenen Imaginäranteil  $\epsilon''$  zusammen. Der Imaginäranteil geht ( $T = \text{const}$ ) mit der Frequenz durch ein Maximum (Absorption). Der dielektrische Verlust  $\epsilon''/\epsilon' \equiv \tan \vartheta$  zeigt ebenfalls ein Maximum über

<sup>6)</sup> Scheele, W. u. Th. Timm, Kolloid-Z. 121, 140, 1951.

<sup>\*)</sup> Wir können E. Jenckel nicht ganz zustimmen, wenn er die Auffassung vertritt, daß unsere Kurven für  $n$  mit der Temperatur eigentlich Kurven für  $n$  mit der Fließgeschwindigkeit sind (Kolloid-Z. 120, 113, 1951). Wäre das nämlich der Fall, dann sollte doch wohl die Funktion (3) genau so unempfindlich sein wie (2), was aber sicherlich nicht zutrifft. Meint er aber mit uns, daß ein Maximum von  $n$  über  $T$  ein solches von  $n$  über  $\tau$  verlangt, dann besteht Gleichheit der Ansichten.

<sup>7)</sup> Würstlin, F., Kolloid-Z. 120, 85 (1951).

<sup>\*)</sup> Bei Hochpolymeren ist nun zumeist ein Relaxationszeitspektrum anzunehmen (vgl. dazu u. a. T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers 127 ff. (New York 1948)). Die Folge davon ist, daß die Dispersionserscheinungen ausgeprägter sind, sich über größere Bereiche erstrecken. Die Voraussetzung für das Auftreten von Dispersion wird nacheinander von vielen Bewegungsmechanismen mit eng benachbarten diskreten Relaxationszeiten erfüllt (Relaxationszeitenverteilung).

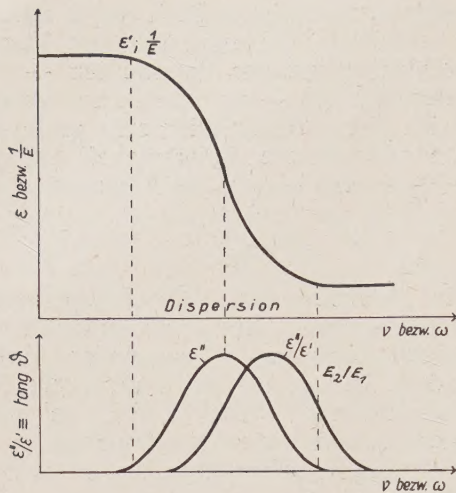


Abb. 2 Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des reziproken Moduls von der Frequenz (schematisch).

der Frequenz<sup>8)</sup>. Der Sachverhalt wird durch die schematische Abb. 2 illustriert.

1b) Der „komplexen“ Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon^*$  entspricht der reziproke komplexe Modul  $E^*$  bei der periodisch-mechanischen Verformung. Auch hier unterscheidet man zwischen einem Realanteil  $E_1$  und einem dazu um  $90^\circ$  phasenverschobenen Imaginäranteil  $E_2$ . Zwischen ihnen und dem komplexen Modul besteht die Beziehung  $E^* = E_1 - iE_2$ . In Analogie zum Verlust wird  $E_2/E_1 = \tan \psi$  als mechanischer Verlust bezeichnet.

Der reziproke Modul zeigt eine der Dielektrizitätskonstanten entsprechende Frequenzdispersion. Der mechanische Verlustwinkel zeigt — wie auch  $\tan \vartheta$  — ein Maximum über der Frequenz<sup>9)</sup> (vgl. dazu auch die Abb. 2).

1c) Wir weisen nun auf die Ähnlichkeit der Fließkurven nicht-Newtonscher Polymerisate mit den Dispersionskurven von Dielektrizitätskonstante und Modul hin; insbesondere machen wir auf die Analogie zwischen dem Maximum des Exponenten  $n$

über der Schubspannung und dem Maximum von  $\tan \vartheta$  bzw.  $\tan \psi$  über der Frequenz aufmerksam.

2a) Bei konstanter Frequenz zeigt die Dielektrizitätskonstante eine Dispersion über der Temperatur. Wieder geht der Verlustwinkel  $\tan \vartheta$  durch ein Maximum. Da es nun möglich ist, die Temperaturdispersion der Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenen Frequenzen zu untersuchen, gibt es in jedem Falle eine Temperaturspanne, in der sich die Maxima von  $\tan \vartheta$  häufen.

2b) Bei konstanter Frequenz zeigt auch der Modul eine Dispersion über der Temperatur; in diesem Falle geht der mechanische Verlustwinkel durch ein Maximum.

2c) Das Maximum der Temperaturfunktion des Exponenten  $n$  in (1) entspricht nun dem Maximum von  $\tan \vartheta$  bzw.  $\tan \psi$  über der Temperatur durchaus. — Wir haben kürzlich darauf hingewiesen<sup>10)</sup>, daß es für ein gegebenes Plastometer immer nur ein  $n$ -Maximum geben wird. Diese Aussage muß nun unter Berücksichtigung alles dessen, was wir weiter oben über die Abhängigkeit des Exponenten  $n$  von der Schubspannung gesagt haben, erweitert werden. Wir müssen so sagen: Da wir in einem gegebenen Plastometer zwar einen großen, jedoch — im Hinblick auf die sehr ausgedehnte und daher relativ unempfindliche Abhängigkeit des Exponenten  $n$  von der Schubspannung — dennoch beschränkten Schubspannungsbereich zur Verfügung haben, so daß wir uns bei unseren bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen immer in ein und demselben Bereich der Fließgeschwindigkeiten befinden, messen wir jeweils nur ein  $n$ -Maximum, d. h. nur eine Temperatur  $T_n$ . Würden wir indessen den Schubspannungsbereich über viele Zehnerpotenzen ausdehnen können, so würden wir sicherlich auch eine Temperaturspanne angeben können, in welche die  $n$ -Maxima hineinfallen. Das aber entspricht genau dem,

reciprocal modulus decreases and second, the "imaginary" one becomes noticeable. In this region, where the period of  $S$  is of the same order as  $\tau$ ,  $A$  is markedly a function of  $\omega$ , and there is an appreciable heat loss."

<sup>9)</sup> Auf die Analogie zwischen mechanischer und dielektrischer Dispersion hat F. H. Müller hingewiesen: F. H. Müller, Kolloid-Z. 119, 45 (1950); Beiträge zur mechanischen Dispersion vgl. F. H. Müller, Kolloid-Z. 120, 119 (1951); 114, 2 (1949); Kunststoffe 39, 215 (1949). T. Alfrey, loc. cit. 189 ff.

<sup>10)</sup> Scheele, W. u. Th. Timm, Kolloid-Z. 121, 144, 1951.

<sup>8)</sup> Einzelheiten über die Zusammenhänge und deren Bedeutung für die physikalische Chemie der Hochpolymeren findet man bei F. Wüsthlin, Kolloid-Z. 120, 84 (1951); 110, 71 (1948); 113, 18 (1949).

<sup>9)</sup> Zwischen dielektrischem und mechanischem Verlust (Verlustwinkel) besteht völlige Analogie. Über den mechanischen Verlustwinkel hat sich T. Alfrey (loc. cit. 191) folgendermaßen geäußert: "As the stress frequency increases the molecular curling and uncurling are no longer able to follow the stress,  $\alpha$  becomes smaller in magnitude, and  $\gamma_2$  is no longer exactly in phase with  $S$ . This has two results. First, the "real"

was man auch bei den dielektrischen Messungen hat, nämlich einer Verschiebung der Temperatur für das Maximum von  $\tan \vartheta$  mit der Frequenz.

3a) Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Einfriertemperatur  $T_E$  und der Temperatur des Maximum von  $\tan \vartheta$ , weswegen die Temperatur des  $\tan \vartheta$ -Maximum auch als „dielektrische Einfriertemperatur“ bezeichnet wird. Die Abhängigkeit der Einfriertemperatur  $T_E$  von der Versuchszeit (Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Aufnahme von Volumen-Temperaturkurven) entspricht der Frequenzabhängigkeit der Temperatur des Maximum von  $\tan \vartheta$ <sup>11)</sup>.

3c) Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Temperatur des Maximum des Exponenten  $n$  ( $T_n$ ) und der dilatometrisch gemessenen Einfriertemperatur  $T_E$ . Der Abhängigkeit der Einfriertemperatur von der Versuchszeit entspricht der zwar experimentell noch nicht gesicherte, indessen theoretisch zu fordernde und auch voraussehbare Gang von  $T_n$  mit der Schubspannung (Fließgeschwindigkeit).

### III.

Aus den Ausführungen geht hervor, daß wir grundsätzlich für die Auffassung des nicht-Newtonschen Fließvorganges von Polymerisaten als einer der mechanischen bzw. dielektrischen Dispersion völlig gleichwertigen Erscheinung eintreten möchten. Mit dieser Ansicht regen wir eine allgemeinere Betrachtungsweise des nicht-Newtonschen Fließens der Polymerisate an; sie wird durch ein umfangreiches experimentelles Material nahe gelegt, ist also ein inductives Ergebnis.

Eine nicht geringe Rolle spielt hierbei die de Waele-Ostwaldsche Formel (1), die in einem größeren, im Hinblick auf die er-

hebliche Ausdehnung der Fließkurve aber immerhin doch beschränkten Schubspannungsbereich Gültigkeit besitzt; und obwohl diese Formel sich derart als eine echte Interpolationsformel erweist, hat sie ihren großen Nutzen, beinhaltet sie doch ein rheologisches Korrespondenzprinzip und stellt somit den Exponenten  $n$  in (1) als den das nicht-Newtonsche Fließen ausschließlich beherrschenden Faktor heraus. Umso bedeutungsvoller mußte daher das Maximum in der Temperaturfunktion des Exponenten  $n$  mit seiner Beziehung zur Einfriertemperatur sein; es ist überhaupt für das Verständnis des nicht-Newtonschen Fließens sowie für dessen Einordnung in unsere Vorstellungen über das deformationsmechanische Verhalten Hochpolymerer von entscheidender Wichtigkeit. Daß das  $n$ -Maximum — sei es nun über der Schubspannung oder der Temperatur — die durch die Zusammenhaltungsmechanismen und ihre diskreten Relaxationszeiten geschaffenen Verhältnisse wieder spiegelt, haben wir wiederholt zum Ausdruck gebracht. Die in dieser Abhandlung aufgezeigten Parallelen zum Maximum des mechanischen bzw. dielektrischen Verlustwinkels über der Frequenz bzw. der Temperatur scheinen unsere Auffassung zu unterstreichen.

Es bedeutet keine Einschränkung der hier vorgetragenen Vorstellungen, wenn wir nun darauf hinweisen, daß bei aller grundsätzlichen Analogie zwischen mechanischer sowie dielektrischer Dispersion und Fließvorgang dieser sicherlich undurchsichtigeren Verhältnisse liefert. So ist bei der mechanischen und dielektrischen Dispersion z. B. die Versuchszeit durch die Frequenz definiert, was sehr wesentlich ist, während beim stationären Fließvorgang das wohl nicht der Fall ist. Ob man das Geschwindigkeitsgefälle als die Versuchszeit auffassen soll oder doch als dieser symbat betrachten muß, werden weitere Überlegungen und Untersuchungen zeigen müssen, wie überhaupt die Übersetzung der Gedankengänge in ein theoretisches Gewand eine der künftigen Aufgaben darstellen muß. Ob und wie weit die Grundlagen, die eine exakte Behandlung der mechanischen und dielektrischen Dispersion möglich machen, dabei herangezogen werden können, wird sich zeigen müssen.

Im übrigen vertreten wir die Ansicht von F. Würstlin, der der Temperaturdispersion der Dielektrizitätskonstanten als Methode zur Untersuchung stofflicher Zusammenhänge gegenüber der Frequenzdisper-

<sup>11)</sup> Hierzu insbesondere F. Würstlin, Kolloid-Z. 113, 18 (1949). Hier wird gezeigt, wie die Temperatur des Maximum des dielektrischen Verlustwinkels bei konstanter Frequenz sich mit dem Weichmacherzusatz (Beispiel: Polyvinylchlorid/Triäthylphosphat) verschiebt. Das entspricht der Erniedrigung der Einfriertemperatur durch Zusatz von Weichmachern (E. Jenckel u. K. Überreiter). Ferner: F. Würstlin, Kolloid-Z. 110, 71 (1948); ebenda 120, 85 (1951), (Abb. 1). Dort wird gezeigt, wie sich das Maximum des dielektrischen Verlustes mit der Frequenz nach höheren Temperaturen verschiebt (Beispiel: Polyvinylazetat). F. Würstlin macht im übrigen darauf aufmerksam, daß die dilatometrisch gemessene Einfriertemperatur immer niedriger als die bei verschiedenen Frequenzen gemessene „dielektrische Einfriertemperatur“ ist.

sion den Vorzug gibt, obwohl sie undurchsichtiger ist als diese. Auch rheologische Untersuchungen lassen sich — wie wir im übrigen durch unsere Arbeiten schon gezeigt haben und wozu künftige Abhandlungen weitere Beispiele bringen werden — zur Aufklärung stofflicher Vorgänge in Polymerisaten häufig mit Vorteil heranziehen; und dabei wird nun ihre Anwendung durch die noch nicht erfolgte vollkommene theoretische Durchdringung keinesfalls eingeschränkt. Was man nämlich mit den Fließerscheinungen bei Polymerisaten vor sich hat, wird durch die vorliegende Abhandlung jedenfalls qualitativ erklärt. Danach wird

man besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der Temperatur- und Schubspannungsabhängigkeit des Exponenten  $n$ , also auf die Funktionen (2) und (3) richten, deren Bedeutung, für die Erkennung stofflicher Zusammenhänge, zu erforschen, erst in den allerersten Anfängen steht.

### Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß man die nicht-Newton'sche Fließerscheinung bei Polymerisaten der dielektrischen und mechanischen Dispersion als gleichartig an die Seite stellen kann. Auch bei Fließvorgängen tritt diese Analogie besonders deutlich bei Beobachtung der Temperaturabhängigkeit hervor.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

## Strukturmechanik rheonomer Systeme XVII

### Quasiviskosität und Strukturviskosität

Von H. Umstätter und R. Schwaben

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 2. April 1951)

### Die verwendeten Zeichen und (Einheiten)

$\varepsilon$  = Scherelastizität (sog. Gleitmodul) ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-2}$ )

$\eta$  = Viskosität, totale ( $P/G$ ) ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )

$\eta'$  = Viskosität, differentielle ( $dP/dG$ ) ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )

$\eta_0$  = Viskosität der Ruhe (für  $G = 0$ ) ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )

$\eta_\infty$  = Viskosität der Bewegung  
(für  $G = \infty$ ) ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )

$\mu$  = kinematische Viskosität ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )

$\sigma$  = Schlüpfriegkeit  $\frac{d \ln G}{d \ln P} = \frac{dG}{G} \cdot \frac{P}{dP} = \frac{\eta}{\eta'}$

$\sigma_*$  = Schlüpfriegkeitsmaximum

$t$  = Scherdauer (sec)

$\tau$  = Relaxationsdauer (sec)

$t = t/\tau$  dimensionsloser Zeitparameter

$P$  = Tangentialdruck ( $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-2}$ )

$\mathfrak{P}$  = dimensionsloser Spannungsparameter

$G$  = Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{dv}{dy} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}$  ( $\text{sec}^{-1}$ )

$v$  = Gleitgeschwindigkeit  $dS/dt$  ( $\text{cm sec}^{-1}$ )

$S$  = Scherweg (cm)

$\mathfrak{G} = \frac{S}{y}$  dimensionsloser Verzerrungsparameter

$y$  = Schichtdicke, Ausbreitung (cm)

$\alpha$  = Neigung der Newtonschen Geraden

$c$  = Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Phase)  
( $\text{cm sec}^{-1}$ )

$c'$  = Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Gruppe)  
( $\text{cm sec}^{-1}$ )

$\omega$  = Kreisfrequenz ( $\text{sec}^{-1}$ )

$u$  = Schnelle (Geschwindigkeit der Teilchen)  
( $\text{cm sec}^{-1}$ )

$\varrho$  = Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\lambda$  = Wellenlänge (cm)

$\delta$  = räumliche Dämpfung ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\mathfrak{T}$  = Schwingungsdauer (sec)

$I$  = Impuls ( $\text{g cm sec}^{-1}$ )

$f$  = Gleitfläche ( $\text{cm}^2$ )

$h$  = elementares Wirkungsquantum  
=  $6,5510^{-27}$  Erg/sec

$N$  = Zahl der Wirkungsquanten pro  $\text{cm}^3$

$\angle$  = Extremalzeichen (bedeutet, daß die dahinter stehende Größe stets größer sein muß als das skleronome Strukturelement)

$n$  = Zahl der Strukturelemente im Stromprofil

$C = 0,577215 \dots$

Euler-Mascheronische Konstante

$\Gamma$  = Gammafunktion

$\int$  = Fraktionelles Differentialzeichen

### Einleitung

Das Grundproblem der Rheologie wurde durch die Tatsache aufgeworfen, daß der Quotient

Tangentialdruck (früher Schubspannung genannt)  
Geschwindigkeitsgefälle

= Viskosität

bei Kolloiden nicht konstant ist, und daher die Viskosität allem Anschein nach keine Materialkonstante im Sinne der klassischen Mechanik darstellt. Die Lösung dieses Problems ist aus theoretischen Gründen<sup>38)</sup> wichtig und aus praktischen Bedürfnissen dring-

lich<sup>39)</sup>, so daß man sogar die Revision der Newtonschen Zeitskala in Erwägung gezogen hat<sup>4)</sup>. Mit Rücksicht auf die Konsequenzen, die ein solches Vorgehen für die allgemeine Physik hätte, wurde ein Weg gesucht, der sich zwanglos in das Gebäude der Physik einfügt. Der erste, der dies versuchte, war wohl Nutting<sup>41)</sup> (1921). Er definierte eine Entität\*), die sich von der Newtonschen Viskosität dadurch unterscheidet, daß sowohl die Spannung als auch die Zeit mit einem von eins verschiedenen Exponenten in die Definitionsgleichung eingeführt wurde, also

$$\chi = P^\beta \mathcal{E}^{-1} t^k \quad (1) k > 0 \quad [1]$$

worin  $P$  Tangentialdruck,  $t$  Zeit,  $\mathcal{E}$  Verzerung (d. h. dimensionslose Scherverformung) und  $\beta$ ,  $k$  Konstanten bedeuten. ( $k/\beta = \ln \mathcal{E} / \ln t$ ).

### Die Theorie von Scott-Blair

Es handelt sich hier um eine empirische Gleichung, die sich mit Rücksicht auf die Experimente ergeben hat. Scott-Blair, Caffyn und Veinoglou haben daher eine Quasieigenschaft durch eine Differentialgleichung mit gebrochenem Ordnungsexponenten definiert.

$$\chi_1 = P: \overline{\int} \frac{\partial^m \mathcal{E}}{\partial t^m} \quad [2]$$

Das Zeichen  $\overline{\int}$  wurde mit Rücksicht auf die Beziehungen gewählt, die zwischen Differentialgleichungen mit gebrochenem Ordnungsexponenten und den  $\Gamma$ -(Gamma)Funktionen bestehen.

Für konstante Spannungsbedingungen ergibt sich nämlich

$$\overline{\int} \frac{\partial^m \mathcal{E}}{\partial t^m} = \frac{\Gamma(k+1)}{\Gamma(k-n+1)} t^{k-n} \chi^{-1} P. \quad [3]$$

Versuche haben ergeben, daß sich in vielen Fällen für  $k=n$  setzen läßt, so daß Gl. (3) übergeht in

$$\overline{\int} \frac{\partial^k \mathcal{E}}{\partial t^k} = \Gamma(k+1) \chi^{-1} P \quad [4]$$

oder analog Gl. (2) für

$$P: \overline{\int} \frac{\partial^k \mathcal{E}}{\partial t^k} = \chi_1 \quad [5]$$

$$\Gamma(k+1) \chi_1 = \chi.$$

Die Integration der Gl. (3) ergibt eine Potenzreihe von folgender Form

$$\mathcal{E} = I^\beta (A \cdot t^{k'} + B t^{k'-1} + C t^{k'-2} + \dots). \quad [6]$$

Für die praktische Auswertung kommt man in der Regel mit zwei Gliedern aus.

\*) Eigentümlichkeit im Gegensatz zu Eigenschaft-Stoffkonstante.

Die Autoren geben zwar ausdrücklich an, daß man diese Gleichung nur in der integrierten Form gebrauchen solle, weil die Dimensionsanalyse der Quasieigenschaften nicht nur physikalische Größen mit gebrochenem Ordnungsexponenten ergibt, sondern diese Exponenten von Stoff zu Stoff verschieden sind. Es hat daher gewissermaßen jeder Stoff sein eigenes Maßsystem<sup>1-10)</sup>. Dies bedeutet einen so weitgehenden Verzicht auf Anschaulichkeit, daß dieses Intermediationsverfahren nur durch die große mathematische Vereinfachung gerechtfertigt erscheint. (Man kann z. B. für die Gammafunktion die bis auf 7 Stellen fertig ausgerechneten Tabellen von Hayashi<sup>6)</sup> benutzen.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß eine so geschmeidige Funktion wie die Gammafunktion geradezu prädestiniert erscheint, um so komplexe Phänomene wie die Fließvorgänge mit einer Genauigkeit darzustellen, wie sie heute schon von der Praxis verlangt wird. Dies ist ein Verdienst<sup>38)</sup> vorwiegend amerikanischer und englischer Forscher, wie eine Auswahl aus dem Schrifttum zeigt<sup>13-15) 20-25) 34-37) 40)</sup>.

Es sei nur noch die Arbeit von B. Gross am Kautschukforschungsinstitut in Rio de Janeiro hervorgehoben<sup>16)</sup>, der die Mittag-Lefflersche Transzendente zur Darstellung von Fließvorgängen benutzte, deren Argument eine Gammafunktion darstellt.

### Das Maxwell'sche Relaxationstheorem<sup>22) 42) 44)</sup>

Da diese Arbeiten zunächst im Widerspruch mit dem Maxwell'schen Relaxationstheorem zu sein scheinen, auf dem sich die Strukturmechanik aufbaut, ist es nötig, darüber einige Aufklärung zu geben.

Das Maxwell'sche Relaxationstheorem hat folgende Form:

$$dP/dt = \varepsilon \cdot d\mathcal{E}/dt - P/\tau. \quad [7]$$

Die Integration für konstante Verformungsgeschwindigkeit ( $d\mathcal{E}/dt = \text{konst.}$ ) führt, wie schon Maxwell selbst angeführt hat, zu der Gleichung

$$P_t = \varepsilon \tau d\mathcal{E}/dt + C_1 e^{-t/\tau}. \quad [8]$$

Man gelangt so nicht zu einer Beziehung zwischen Tangentialdruck und variablem Geschwindigkeitsgefälle. (Wie dies auf graphischem Wege für  $d\mathcal{E}/dt = \text{konst.}$  möglich ist, wurde qualitativ auf strukturmechanischem Wege gezeigt<sup>43)</sup>).

Man muß daher die Maxwell'sche Gleichung ganz allgemein integrieren.

Dies gelingt durch Einführung dimensionsloser Zeit- und Spannungsparameter. Setzt man für  $P/\varepsilon = \mathfrak{P}$ ,  $t/\tau = t$ ,  $(d\mathfrak{G}/dt) = \mathfrak{G}$ , so erhält man

$$d\mathfrak{P}/dt = \mathfrak{G} - \mathfrak{P} \quad [9]$$

Erweitert man diese Differentialgleichung mit  $e^{-t}dt$ , so erhält man als Lösung

$$\mathfrak{P} = e^{-t} \int e^{-t} \mathfrak{G}(t) dt. \quad [10]$$

Diese Gleichung ist nur integrierbar, wenn man die Funktion des Geschwindigkeitsgefalles  $\mathfrak{G}$  von der Zeit  $t$  kennt. Unter der Voraussetzung, daß sich das Geschwindigkeitsgefälle nicht linear, sondern zeitlich nach irgendeiner Potenz ändert, wobei der Exponent  $x$  noch von Versuch zu Versuch verschieden sein kann, folgt dann die ziemlich allgemeine Bedingung

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_0 t^x$$

was in Gl. (10) eingesetzt, liefert

$$\mathfrak{P} = e^{-t} \mathfrak{G}_0 \int e^t t^x dt \quad (11)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man die transzendente Funktion (wenn  $e^{-t}e^t = 1$  gesetzt)

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{G}_0} = t^x [1 - x t^{-1} + x(x-1)t^{-2} - x(x-1)(x-2)t^{-3} + \dots + (-1)^x x! \quad [12]$$

Wie eine Übersichtsrechnung zeigt, bricht die Reihe nur für positive  $x$ -Werte bei einer endlichen Anzahl von Gliedern ab; bei positiven gebrochenen Werten von  $x$  wird das letzte Glied der Reihe imaginär. Für negative  $x$  ergeben sich auch bei gebrochenen Zahlen reelle Werte. Die Reihe besteht dann nur noch aus Summanden mit positiven Vorzeichen. Sie ist dann formell identisch mit der von Scott-Blair, jedoch mit dem Vorteil, daß über die Koeffizienten dieser Reihe bereits eine Entscheidung getroffen ist.

Diese Gleichung gilt zunächst ganz allgemein. Für einen speziellen Integrationsweg, nämlich den von Weierstrass ausgehend (von  $-\infty$  unter der negativen Achse sich hinziehend, den Ursprung rechtsläufig umgehend und oberhalb der Achse der negativen Zahlen zurückkehrend bis  $-\infty$ , ohne sich selbst zu schneiden), wird das bestimmte Integral

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{G}_0} = e^{-t} \int_{-\infty}^t e^t t^{-x} dt = e^{-t} \cdot 2\pi i \frac{1}{\Gamma(x)}. \quad [13]$$

Das bedeutet, daß die Spannung demnach einer reziproken Gammafunktion proportional sein müßte.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß man keinen Relaxationsversuch wirklich zu Ende führen, d.h. bis ins Unendliche ausdehnen kann, auch geht keiner Verformung eine

unendliche Ruheperiode voraus, wie dies das Weierstrasssche Integral fordert. Insbesondere in Kapillaren kann man nur mit einer begrenzten Verweilzeit der Flüssigkeit in der Scherzone und einer endlichen Vorgeschichte rechnen. Dies führt zu den sog. unvollständigen Gammafunktionen, so daß die Fließvorgänge nur durch eine Gleichung von der Form

$$\mathfrak{P} = A + B/\Gamma(x, \gamma) \quad [14]$$

wiedergegeben werden können, worin

$$(x, \gamma)! = \int_0^\gamma e^{-t} t^x dt \quad [15]$$

das unvollständige Integral mit begrenzter Scherdauer bedeutet.

Wie das Raumdigramm zeigt, ergibt dies tatsächlich reziproke Gammafunktionen, bei denen die ersten Teile der Skala stärker gedrängt erscheinen, als bei höheren Werten von  $x$ , wie die Experimente dies auch zeigen.

Die unvollständigen Gammafunktionen lassen sich nach folgender Reihe:

$$(x, t)! = t^x \left[ \frac{t}{(x+1)!} - \frac{t^2}{(x+2)!} + \frac{t^3}{(x+3)!} - \frac{t^4}{(x+4)!} + \dots \right] \quad [15a]$$

berechnen.

Dabei ist die Rekursion  $\Gamma(x, t) = (x-1, t)!$  oder  $\Gamma(1+x, t) = (x, t)!$  zu berücksichtigen.

Wie aus dem Raumdigramm ersichtlich, liegt die Philippoffsche Kurve einer 7,4 proz. Oppanol-in-Dekalinlösung genau auf einem der Schnitte parallel zur  $(\mathfrak{P} \rightarrow x)$ -Ebene.

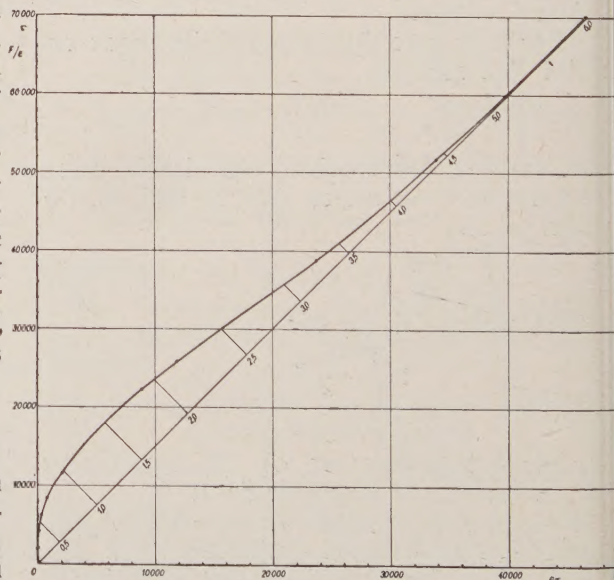


Abb. 1 Fließkurve einer 7,4proz. Oppanol-in-Dekalinlösung, gemessen von W. Philippoff, in linearer, dimensionsloser Parameter-Darstellung. (Man beachte die nichtlineare Teilung der Asymptote, die sich bei Annahme der reinen reziproken Gammafunktion ergibt)

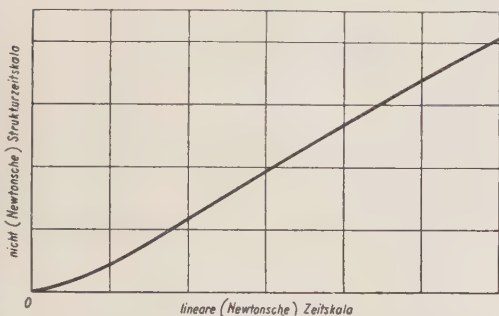


Abb. 2 Nichtlineare Strukturzeitskala gegen die lineare Newton'sche Zeitskala aufgetragen (erstere aus Abb. 1)

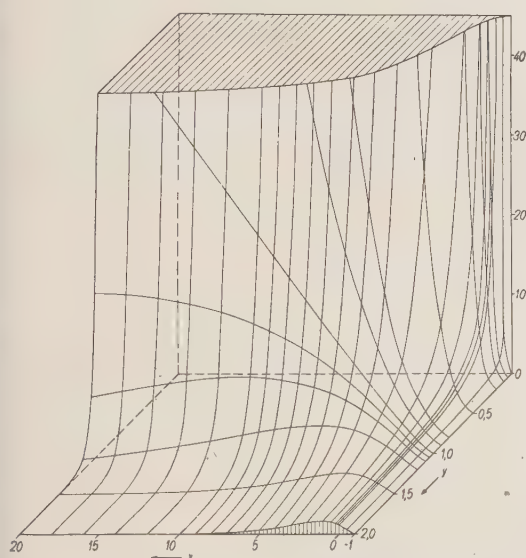


Abb. 3 Raumdiagramm der reziproken unvollständigen Fakultät [nach Gl. (15a) berechnet]

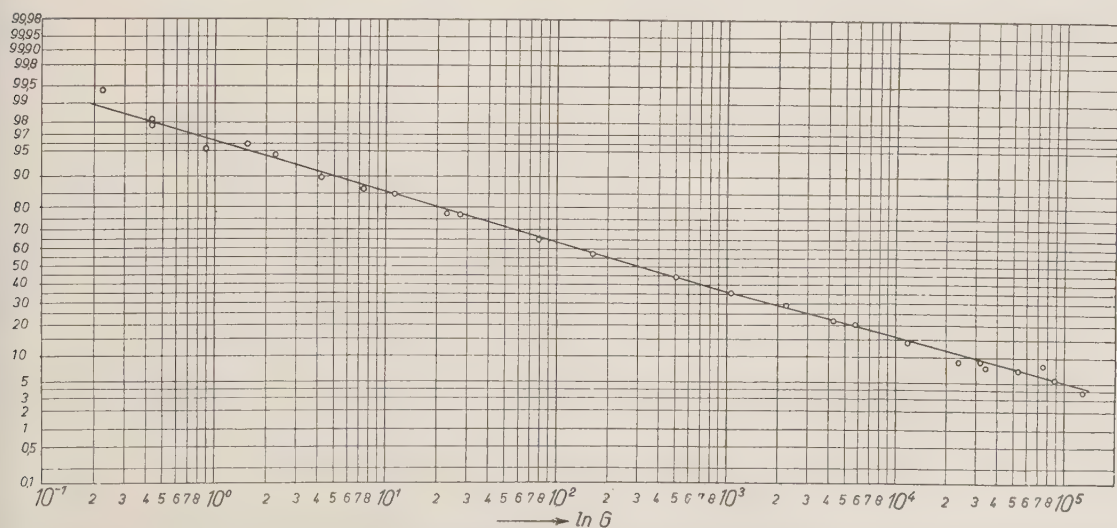


Abb. 4 Fließkurve einer 7,4proz. Oppanol-in-Dekalinlösung, gemessen von W. Philippoff, auf logarithmischem Wahrscheinlichkeitspapier dargestellt [man beachte den weiten Gültigkeitsbereich der Gl. (17), die über 6 Größenordnungen umfaßt]

Ein weiterer interessanter Spezialfall der unvollständigen Gammafunktion ist die

$$\bar{\Gamma}(1/2, \gamma^2) = 2 \int_0^\gamma e^{-t^2} dt; \quad \Gamma(1 + 1/2) = \int_0^\infty e^{-t^2} dt = 1/2 \sqrt{\pi} \quad [16]$$

Gauss'sche Fehlerfunktion. Demnach ist also das Gesetz der Fehlerverteilung nur ein Sonderfall der Gammafunktion.

Viele Substanzen können schon durch diese einfache Fehlerfunktion in ihrem Fließverhalten charakterisiert werden. Auch die Philippoff'schen Werte ergeben über 6 Zehnerpotenzen hinweg Geraden, wenn man

$$\frac{\ln P/P_\infty}{\ln P_0/P_\infty} = \frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty} = \frac{\ln \eta}{K} + C \quad [17]$$

gegen  $\ln G$  in ein Wahrscheinlichkeitsnetz aufträgt. Es sieht also so aus, als ob es ein wahrscheinlichstes Geschwindigkeitsgefälle gäbe, bei dem das Verhältnis der Logarithmen der Viskositäten  $\ln \eta/\eta_\infty$  nach dem Gesetz des Zufalles beschrieben werden kann. Das deutet darauf hin, daß in der Flüssigkeit Relaxationsmechanismen vorhanden sind<sup>26-30</sup>), die nur dann besonders leicht relaxieren, wenn sie mit dem äußeren Fliemechanismus übereinstimmen. Immer dann, wenn die durch den Fließvorgang erzwungene Platzwechselfrequenz übereinstimmt mit der durch die kinetischen Wrmebewegungen (oder bei Kolloiden Brownschen Bewegungen) bedingten Platzwechselfrequenz, wird der Platzwechsel besonders leicht erfolgen. Eine Flüssigkeit (allgemeiner ein rheonomes System) wird also die Bewegung mit dem kleinsten Widerstand ausführen, die sie selbst infolge ihrer kinetischen Wrmebewegungen ausführt.

## Die Ausbreitung der Tangentialstörungen

Da nach Maxwell die innere Reibung einer Flüssigkeit nichts anderes ist als die Relaxation der elastischen Spannungen, folgt, daß innere Reibung ohne Elastizität nicht möglich ist. Es müssen also auch in Flüssigkeiten durch innere Reibung bedingte transversale Schwingungen möglich sein, die sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten. Um diese zu untersuchen, folgen wir zunächst der Darstellung von W. Müller<sup>31)</sup> und gehen aus von den allgemeinen Bewegungsgleichungen, unter Beschränkung auf die kleinen Flüssigkeitgeschwindigkeiten und Vernachlässigung der quadratischen Glieder. Wenn außerdem die Geschwindigkeiten außer von der Zeit  $t$  nur noch von der Ausbreitungsrichtung  $y$  abhängig sind, folgt

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial t} - \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = - \frac{\partial P}{\partial x}. \quad [18]$$

Für

$$\partial P / \partial x = 0$$

wird

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad [19]$$

also eine besondere Art von Wellen möglich.

Beschränken wir die weiteren Betrachtungen auf periodische Vorgänge, so folgt

$$u = e^{i\omega t} \varphi(y) \quad [20]$$

und daraus

$$\frac{d^2 \varphi}{dy^2} - \frac{\varrho \omega i}{\eta} \varphi(y) = 0. \quad [21]$$

Machen wir zwecks Integration die Voraussetzung

$$\varphi(y) = e^{\varrho y}, \quad [22]$$

wo  $\varrho$  eine geeignet zu bestimmende Konstante ist, so ergibt sich

$$\varrho = \pm \sqrt{\frac{\varrho \omega i}{\eta}}. \quad [23]$$

Aus allgemein mathematischen Überlegungen folgt jedoch

$$i = e^{i\pi/2} \text{ oder } \sqrt{i} = e^{i\pi/4} = \sqrt{1/2} (1 + i); \quad [24]$$

damit wird

$$\varrho = \pm \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} (1 + i), \quad [25]$$

wenn man statt der dynamischen Zähigkeit die mit der Dichte  $\varrho$  multiplizierte kinematische Zähigkeit  $\mu$  setzt.

Daraus ergibt sich für

$$u = e^{i\omega t} \cdot e^{\pm \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} (1+i)y}. \quad [26]$$

Unter Einführung zweier willkürlicher Konstanten für die Geschwindigkeit folgt

$$u = A e^{i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} y\right)} e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} y} + B e^{i\left(\omega t + \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} y\right)} e^{+\sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} y} \quad [27]$$

und unter Beschränkung auf den reellen Teil

$$u = A e^{-y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}} \cos\left(\omega t - y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}\right) + B e^{y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}} \cos\left(\omega t + y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}\right). \quad [28]$$

Dieser Ausdruck beschreibt einen Schwingungsvorgang, bei dem sich die Wellen in der Ausbreitungsrichtung  $y$  mit veränderlicher Amplitude fortpflanzen. Die Richtung der Geschwindigkeit  $u$  steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, so daß es sich um Transversalwellen handelt. Ist das Medium umgrenzt, wie in allen Fällen der praktischen Viskosimetrie, dann muß  $B=0$  werden, weil  $u$  nicht im Unendlichen über alle Maße anwachsen kann. Dann vereinfacht sich die Gleichung auf

$$u = e^{-y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}} \cos\left(\omega t - y \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}}\right). \quad [29]$$

Daraus ist unmittelbar zu ersehen, daß die Phasengeschwindigkeit den Wert hat

$$c = \sqrt{2\omega\mu}; \quad [30]$$

die räumliche Dämpfung ist

$$\delta = \sqrt{\frac{\omega}{2\mu}} \quad [31]$$

und die Wellenlänge

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{2\mu}{\omega}}. \quad [32]$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist daher von der Wellenlänge abhängig, und zwar nimmt sie gemäß

$$c = \frac{4\pi\mu}{\lambda} \quad [33]$$

mit steigender Wellenlänge ab. Die Dämpfung dagegen steigt mit der Frequenz.

Die Reichweite dieser Wellen ist daher in ganz eigenartiger Weise begrenzt, indem mit steigender Frequenz zwar die Ausbreitungsgeschwindigkeit wächst, aber die Abklingstrecke sich verkürzt. Wenn wir daher einen polychromatischen Schwingungsvorgang betrachten, so haben wir es mit einer Superposition von mehreren Wellen zu tun, die wie folgt dargestellt werden kann:

$$u = \sum_v A_v e^{-y \sqrt{\frac{\omega_v}{2\mu}}} \cos\left(\omega_v t - y \sqrt{\frac{\omega_v}{2\mu}}\right). \quad [34]$$

Es wird also die Geschwindigkeit  $u$  sich dauernd ändern und nach Ablauf einiger Zeit nur noch die am schwächsten gedämpfte Welle mit der größten Wellenlänge übrig bleiben. Wir haben es hier also mit einem besonderen Fall von Dispersion zu tun. Wenden wir darauf die Rayleighsche Dispersionsgleichung an, so folgt

$$c' = c - dc/d\lambda; \quad [35]$$

nach Substitution für die Wellenlänge und Differentiation von

$$dc/d\lambda = -4\pi\mu\lambda^2 \text{ wird} \quad [36]$$

$$c' = 2c,$$

d. h. die Gruppengeschwindigkeit  $c'$  ist gleich der doppelten Phasengeschwindigkeit  $c$ . Das Energiezentrum der Wellenbewegung oder die Wellengruppe eilt daher der Phase voraus. Berücksichtigt man, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Transversalwellen außerdem auch nach der Gleichung von Newton  $c = \sqrt{\epsilon/\rho}$  genügen muß und nach dem Maxwell'schen Stoffgesetz  $\eta = \epsilon\tau$  sein soll, dann folgt

$$\mu/\tau = 2\omega\mu \quad [37]$$

oder

$$1/\tau = 2\omega, \quad [38]$$

d. h. die Relaxationsdauer nach  $1/\tau = 4\pi/\tau$  ist um eine Größenordnung kleiner als die Schwingungsdauer. Das würde heißen, daß die Schwingungen aperiodisch gedämpft sind. Das geht unmittelbar auch aus der räumlichen Dämpfung hervor, die um den Faktor  $2\pi$  von der Wellenlänge verschieden ist. Berücksichtigt man ferner, daß bei der Dämpfung bereits Energie abgegeben wird und das Energiezentrum mit doppelter Phasengeschwindigkeit fortschreitet, so ist mit diesem Faktor  $4\pi$  und damit auch auf diesem Wege gezeigt, daß die Schwingungen schon in einer Viertelperiode relaxieren. Es ist also anzunehmen, daß die Relaxation schon beim Erreichen der Maximalamplitude vollzogen ist. Es handelt sich also um reine Platzwechselvorgänge, bei denen durch eine Verschiebung um die Maximalamplitude bereits eine neue Gleichgewichtslage erreicht wird<sup>[17-18]</sup>.

### Quantenmechanische Interpretation

Es bleibt nur noch die Frage offen, inwiefern die betrachteten Systeme eine Eigenfrequenz aufweisen können. Wir vermuten, daß diese mit der Dispersion der Scherwellen zusammenhängt. Eine solche ist in den kontinuierlichen Systemen kaum zu erklären. Inwiefern die betrachteten Systeme jedoch diskontinuierlich sind, soll im folgenden untersucht werden.

Wir gehen dabei zunächst von einer Dimensionsanalyse des Viskositätsbegriffes aus. Die Viskosität hat die Dimension

$$\text{Masse} \cdot \text{Länge}^{-1} \cdot \text{Zeit}^{-1}.$$

Multipliziert man diese Größe mit einem Volumen, so erhält man

$$\text{Masse} \cdot \text{Länge}^2 \cdot \text{Zeit}^{-1},$$

also die Dimension einer Wirkung. Da die Newton'sche Definitionsgleichung den Sinn einer Impulstransportgleichung besitzt, können wir sie auch in der folgenden Form darstellen:

$$dI/dt = \eta (d\mathcal{S}/dt) f, \quad [39]$$

wenn  $I$  den Impuls,  $t$  die Zeit und  $f$  die Fläche bezeichnen.

Hier wird das Geschwindigkeitsgefälle mit Absicht nicht mit der in Deutschland üblichen Form  $dv/dy$ , sondern mit der in Amerika üblichen Schreibweise  $d\mathcal{S}/dt$  bezeichnet, um zunächst die Frage nach der kleinstmöglichen Schichtdicke zu umgehen. Die Kraftübertragung durch Reibung ist also nichts anderes als ein Impulstransport quer zur Bewegungsrichtung, wobei wir uns stets bewußt sind, daß mit dem Impuls nicht auch Stoff transportiert werden muß wie bei Gasen. In Flüssigkeiten wird es sich vorwiegend um Energiewanderungen ohne Stofftransport handeln.

Da dieser Impulstransport nicht zeitlos ablaufen kann, sondern nur mit einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit erfolgt, legt ein solcher Impuls in der Zeit  $dt$  die beliebig kleine Strecke  $dy$  in Richtung der Fortpflanzung, also senkrecht zur Verformungsrichtung, zurück. Die auf jenem Wege abgewanderte Energie hinterläßt eine Wirkung, die gleich der Summe aller elementaren Wirkungsquanten in diesem Raume  $f \cdot dy$  ist. Dieser ist gegeben durch

$$\eta = h \cdot N. \quad [40]$$

Daraus folgt

$$P = h \cdot N \cdot G, \quad [41]$$

worin  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $N$  die Zahl der Quanten in der betrachteten Schicht und  $G$  das Geschwindigkeitsgefälle  $dv/dy$  bedeuten. Wir erhalten daher folgende Gleichungen:

$$N_1 = \frac{P}{1 \cdot h \cdot G}$$

$$N_2 = \frac{P}{2 \cdot h \cdot G}$$

$$N_3 = \frac{P}{3 \cdot h \cdot G}$$

$$\vdots$$

$$N_n = \frac{P}{n \cdot h \cdot G}$$

[42]

Es leuchtet ein, daß bei gegebenem Werte von  $P$  und  $G$ , also bei gegebener Viskosität, die Werte  $N_1, N_2, N_3 \dots$  usw.  $N_n$  sich nur um bestimmte endliche Beträge voneinander unterscheiden können, jedenfalls nicht beliebig kleine Unterschiede annehmen können. Die Energie  $P$  ( $dy$ ) ist daher gequantelt. Daraus folgt, daß  $dy$  kein beliebiger kleiner Wert sein kann, sondern einen unteren Extremalwert nicht unterschreiten darf. Die Einführung von sog. Extremalwerten oder Konditionalwerten  $\angle y$  anstelle von  $dy$  ergibt sich hiermit als notwendige Konsequenz des Quantenprinzips. (Aus drucktechnischen Gründen wurde bis 1948 das Zeichen  $\Delta$ <sup>43</sup>) verwendet, was häufig zu Verwechslungen mit dem Differenzzeichen u.ä. geführt hat. Es muß jedoch bemerkt werden, daß auch das Symbol  $\angle$  schon anderweitig, z. B. in der Hochfrequenztechnik (als „Versor“ bezeichnet), gebraucht wird. Es stellt dort eine Abkürzung für  $(\cos x + i \sin x)$  dar. Da dieses Zeichen in der Hydrodynamik nur wenig gebraucht wird, besteht hier wohl keine Gefahr einer Verwechslung).

Betrachtet man einen Raum, der größer ist als  $f \angle y$ , also eine Flüssigkeitsschicht, die um vieles dicker ist als  $\angle y$ , dann wird die Zahl der Wirkungsquanten  $N$ , die ja der Zeit linear proportional sind, immer größer, so daß die Summe aller den Betrag

$$N = N_1 + N_2 + N_3 \dots + N_n = P/hG(1+1/2+1/3+\dots+1/n) \quad [43]$$

oder

$$N = (P/hG) [C + \psi(n)] \quad P = G \left[ C + \frac{d \ln \Gamma(1+n)}{dn} \right] \quad [44]$$

ergibt, worin  $C = 0,5772 \dots$  Euler-Mascheronische Konstante bedeutet<sup>32</sup>). Diese Gleichung hat einen Verlauf nach Abb. 5, d. h. lineare Proportionalität zwischen  $P$  und  $G$  ist nur für große  $n$  zu erwarten. Der heuristische Wert dieser Gleichung liegt darin, zu zeigen, daß die ganzen Anomalien ledig-

lich von der dispersen Natur der Materie herrühren.

Damit wird auch klar, warum die Gammafunktion eine so wichtige Rolle in der Rheologie zu spielen beginnt.

Sie wird hergeleitet aus dem Symbol  $\Gamma(1+x) = x!$ , worin  $x!$  die Vorschrift  $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot x$  enthält, die sich zunächst nur für ganze Zahlen ausführen läßt. Von Gauss wurde sie dahingehend verallgemeinert, daß sie auch noch für negative und gebrochene, sowie für komplexe Zahlen sinnvoll wird. Gerade diese Forderungen werden aber auch von Newton erhoben. Diese Definition bezieht sich auf beliebig kleine Schichtdicken, ein Postulat, das nicht erfüllbar ist, weil es nicht sinnvoll ist, von der Viskosität halber Moleküle zu sprechen. Es ist nicht denkbar, Teile eines Moleküls stetig bis ins Unendliche zu verschieben, ohne diese Substanz chemisch zu zersetzen. Das Endprodukt einer solchen Veränderung wäre eine chemisch völlig veränderte Substanz gegenüber der, deren physikalische Eigenschaften man ursprünglich definieren wollte. Das würde, wie oben gezeigt, auch dem Quantenprinzip widersprechen.

Die Gammafunktion führt formell über diese Definitionsschwierigkeiten hinweg, indem sie eine Funktion  $x!$ , die ursprünglich nur für positive ganze Zahlen sinnvoll war, soweit verallgemeinert, daß sie auch noch für negative, gebrochene und komplexe Zahlen sinnvoll ist und daher dem Newtonschen Infinitesimalprinzip gerecht wird. Eine Materialeigenschaft im Sinne der klassischen Mechanik ist daher nur für ein hinreichend großes Kollektiv von Teilchen zu definieren. Nur dort sind die Bedingungen der Infinitesimalrechnung hinreichend genau erfüllt. Bei endlich vielen Individuen im Kollektiv wird jede Wechselwirkung von endlicher Größe sein und daher ihre Struktur verändern.

### Zusammenfassung

1. Nach Scott-Blair läßt sich das rheologische Verhalten der Materie nur mit Hilfe einer nichtlinearen Zeitskala exakt beschreiben oder durch sogenannte Quasieigenschaften mit gebrochenen Dimensionsexponenten, die von Stoff zu Stoff verschieden sind.

2. Diese Schwierigkeiten lassen sich durch Einführung der unvollständigen Gammafunktion überwinden, da bei der Viskosimetrie mit endlichen Versuchszeiten das vollständige Abklingen der Spannungen entsprechend der vollständigen Gammafunktion nicht abgewartet werden kann.

3. Gemäß quantentheoretischer Betrachtungen rühren diese Anomalien im wesentlichen von der

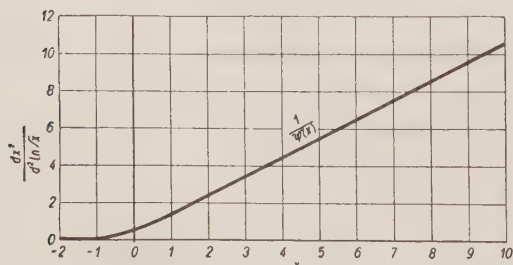


Abb. 5 Verlauf der  $\frac{1}{\psi'(x)} = \frac{dx^2}{d^2 \ln \Gamma x}$  Funktion (man vergleiche den Verlauf mit dem der Strukturzeitskala in Abb. 2)

dispersen Natur der Materie her. Daher lassen sich Stoffkonstanten im Sinne der klassischen Mechanik nur in Kollektiven mit hinreichend großer Individuenzahl definieren (Kontinuumsbedingung).

### Formelsammlung

$$x! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots (x-1) x$$

$$x! = x(x-1)!$$

$$x! = \Gamma(1+x) = x \Gamma(x)$$

$$\Gamma(1+x) = \int_0^\infty e^{-t} \cdot t^x dt$$

$$\Gamma(1+x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots$$

... für Konvergenz im Innern des Kreises  $x = 1$

$$\frac{1}{\Gamma(1+x)} = \gamma_0 + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2 + \dots$$

... für beständige Konvergenz

$$\Gamma(x) = e^c(x)$$

$$\frac{1}{\Gamma(1+x)} = e^{-\gamma(x)}$$

$$\Gamma\left(1 + \frac{1}{x}\right) = \int_0^\infty e^{-t^x} dt; \quad \text{für } x = 2;$$

$$\Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\psi(x) = \frac{d \ln x!}{dx} = -C + \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{x}$$

$$\psi'(x) = \frac{d^2 \ln x!}{dx^2}$$

$$\psi(0) = -C = -0,577215 \dots$$

$$\psi(x-1) = \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx} = \psi(x) - \frac{1}{x}$$

$$\int_w e^t t^x dt = \frac{2 \pi i}{\Gamma(x)}$$

$$\int e^t t^x dt = e^t [t^x - x t^{x-1} + x(x-1) t^{x-2} - x(x-1)(x-2) t^{x-3} + \dots + (-1)^x x!]$$

$$(x, y)! = \int_0^y e^{-t} t^x dt = y^x \left( \frac{y}{0!(x+1)} - \frac{y^2}{1!(x+2)} + \frac{y^3}{2!(x+3)} - \frac{y^4}{3!(x+4)} + \dots \right)$$

### Literaturverzeichnis

- 1) Scott Blair, G. W., J. Sci. Instr. **21**, 5 (1944).
- 2) Scott Blair, G. W. und J. Caffyn, Nature **155**, 171 (1945).
- 3) Scott Blair, G. W., J. Coll. Sci. **2**, No. 1 (1947).
- 4) Scott Blair, G. W., B. C. Veinoglou u. J. E. Caffyn, Proc. Royal Soc. **A**, **189** (1947); N. I. R. D. Paper No. 902, 69.

- 5) Scott Blair, G. W. und J. E. Caffyn, Nature **162**, 368 (1948).
- 6) Hayashi, K., Sieben- und mehrstellige Tafeln der Kreis-, Hyperbel- und Gammafunktion (Berlin 1926).
- 7) Scott Blair, G. W. und J. E. Caffyn Phil. Mag. Ser. 7, **1**, 80 (1949).
- 8) Scott Blair, G. W., J. Amer. Chem. Sci. **71**, 2950 (1949).
- 9) Harper, R., A. J. Kent und G. W. Scott Blair, Brit. J. appl. Phys. **1**, No. 1 (1950).
- 10) Scott Blair, G. W., und M. Reiner, Appl. Sci. Res. **12**, 225. N. I. R. D. Paper No. 1108.
- 11) Conseiller, Y., C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **224**, 828 (1947).
- 12) Eley, D. D. und D. C. Pepper, Trans. Far. Soc. **43**, 559 (1947).
- 13) Eley, D. D. und D. C. Pepper, Trans. Far. Soc. **43**, 568 (1947).
- 14) Eyrink, H., Science New York **196**, 507 (1947).
- 15) Green, M. S. und A. V. Tobolsky, J. chem. Phys. **14**, 80 (1946).
- 16) Gross, B., J. appl. Phys. **18**, 212 (1947).
- 17) Kuhn, W., O. Künzle und A. Preissmann, Helv. Chim. Acta **30**, 307 (1947).
- 18) Kuhn, W., O. Künzle und A. Preissmann, Helv. Chim. Acta **30**, 464 (1947).
- 19) Kuhn, W., Helv. Chim. Acta **30**, 487 (1947).
- 20) Kirkwood, G., J. chem. Phys. **14**, 51 (1946).
- 21) Lyons, W. J., J. appl. Phys. **17**, 472 (1946).
- 22) Maxwell, J. C., Phil. Mag. J. Sci. **4**, 35, 134 (1868); Ferner Trans. Roy. Soc. **A**, **157** (1867).
- 23) Mack, Ch., J. appl. Phys. **17**, 1086 (1946).
- 24) Mack, Ch., J. appl. Phys. **17**, 1093 (1946).
- 25) Mack, Ch., J. appl. Phys. **17**, 1101 (1946).
- 26) Müller, F. H., Kolloid-Z. **112**, 1 (1949).
- 27) Müller, F. H., Kolloid-Z. **112**, 84 (1949).
- 28) Müller, F. H., Kolloid-Z. **113**, 58 (1949).
- 29) Müller, F. H., Kolloid-Z. **113**, 91 (1949).
- 30) Müller, F. H., Kolloid-Z. **113**, 159 (1949); **114**, 2 (1949).
- 31) Müller, W., Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten. (Leipzig 1932).
- 32) Nielsen, N., Handbuch der Theorie der Gammafunktion. (Leipzig 1906).
- 33) Peter, S., Kolloid-Z. **113**, 29 (1949); **114**, 188 (1949); **114**, 44 (1949).
- 34) Nissen, A. H., World Paper Trade Rev. Techn. Suppl. **132**, 99 (1949).
- 35) Nissen, A. H., World Paper Trade Rev. Techn. Suppl. **133**, 1 (1950).
- 36) Nissen, A. H., Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **118**, 259 (1949).
- 37) Prager, W., J. appl. Phys. **18**, 375 (1947).
- 38) Prandtl, L., Phys. Blätter **5**, 161 (1949).
- 39) Scheele, W., N. Eilenbroek und I. Friedrich, Kolloid-Z. **114**, 73 (1949).
- 40) Treloar, L. R. G., Trans. Far. Soc. **39**, 241 (1943); Trans. Far. Soc. **39**, 36 (1943).
- 41) Karrer, E. Berl und H. Umstatter, Z. phys. Chemie **152**, 150 284 (1930); **A**, **148**, 471 (1930); Kolloid-Beih. **34**, 1 (1932).
- 42) Umstatter, H., Kautschuk und Gummi **1**, 11 (1948).
- 43) Umstatter, H., Strukturmechanik. Ein Beitrag zur Physik der Kolloide. (Dresden u. Leipzig 1948).
- 44) Umstatter, H., Naturwiss. **34**, 221 (1947).

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

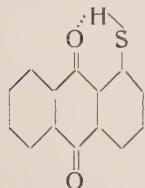
## Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit (Mercaptoverbindungen)

Von H. Hoyer

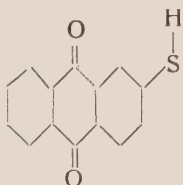
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. April 1951)

An einer großen Zahl chromatographischer Isomerentrennungen im Gebiet der Oxy- und Aminoverbindungen ließ sich zeigen, daß für die Adsorptionsrangordnungen bei diesen Trennungen die Möglichkeit der Beteiligung der Oxy- bzw. Aminogruppen an innermolekularen Wasserstoffbrücken oder die Unmöglichkeit zu solchen Bindungen den Ausschlag gibt<sup>1)</sup>. In Ergänzung der Versuche über die Rolle der Wasserstoffbrückenbindung für Adsorptionstrennungen wurde nun das Verhalten isomerer Mercaptoverbindungen studiert, wobei die Untersuchung diesmal wegen der Oxydationsempfindlichkeit der Mercaptoanthrachinone auf ein repräsentatives Substanzpaar

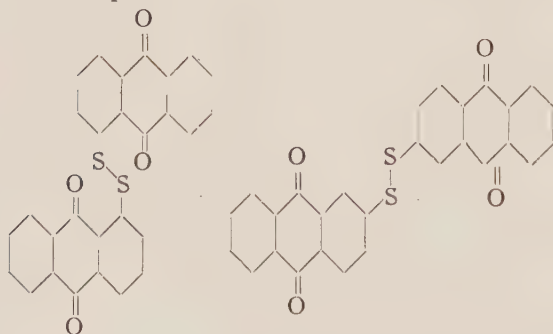


$\alpha$ -Mercaptoanthrachinon



$\beta$ -Mercaptoanthrachinon

beschränkt blieb. In Gegenwart von Sauerstoff bilden sich aus diesen Stoffen leicht die entsprechenden Disulfide:



Da sowohl die beiden Mercaptoanthrachinone wie auch ihre Disulfide gelb sind, war es zur Vermeidung von Fehlern erforderlich, auch das chromatographische Verhalten der Disulfide zu beobachten. Die Mercaptoanthrachinone wurden sofort nach

der Präparation chromatographiert. Es ergab sich die gleiche Beziehung zwischen Adsorptionsrangordnung und Struktur wie bei den Oxy- und Aminoanthrachinonen: An Silicagel oder Aluminiumoxyd als Adsorbens mit Benzol als Lösungsmittel wandert die  $\alpha$ - vor der  $\beta$ -Verbindung. Die Disulfide werden an beiden Adsorbentien wesentlich fester adsorbiert als die beiden Mercaptoanthrachinone, so daß Irrtümer ausgeschlossen sind.

Gordy und Stanford<sup>2)</sup> haben durch Ultrarotuntersuchung von Mercaptanen gezeigt, daß die SH-Gruppe zur Teilnahme an Wasserstoffbrücken fähig ist, und daß die Stärke der Wechselwirkung einer SH-Gruppe mit einem Protonenakzeptor eine Funktion der Basenstärke des Akzeptors ist. Nach diesen Ergebnissen, die durch Untersuchung ausschließlich zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken gewonnen wurden, sind SH...O-Brücken möglich, aber sehr schwach. Der Formulierung des  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinons mit einer als schwach anzusehenden inneren Wasserstoffbrücke, die der gut fundierten Formulierung der analogen Oxyverbindung entspricht und das chromatographische Verhalten verständlich macht, scheint also nichts im Wege zu stehen.

Merkel und Wiegand<sup>3)</sup> fanden, daß Moleküle ohne freie Drehbarkeit durch die Feinstruktur ihrer langwelligsten Ultraviolettbande charakterisiert werden können<sup>4)</sup>. Aus den Ultravioletspektren der  $\alpha$ -Oxyanthrachinone<sup>5)</sup> läßt sich nach diesem Kriterium in Übereinstimmung mit ultrarotspektroskopischen, chemischen und chromatographischen Erfahrungen die Existenz fester Wasserstoffbrücken in diesen Verbindungen erschließen. Zur Kontrolle der Vorstellung über die Bindung der SH-Gruppe im  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinon wurden daher auch Ultravioletspektren herangezogen. Obwohl

<sup>2)</sup> Gordy u. Stanford, J. Am. Chem. Soc. **62**, 497 (1940).

<sup>3)</sup> Merkel u. Wiegand, Z. Naturforsch. **36**, 93 (1948).

<sup>4)</sup> s. a. Kortüm, Ber. **84**, 182 (1951).

<sup>5)</sup> Morton u. Earlam, J. chem. Soc. **1941**, 159.

<sup>1)</sup> Hoyer, H., Kolloid-Z. **116**, 121 (1950); Z. Elektrochem. **54**, 413 (1950); Kolloid-Z. **121**, 121 (1951).

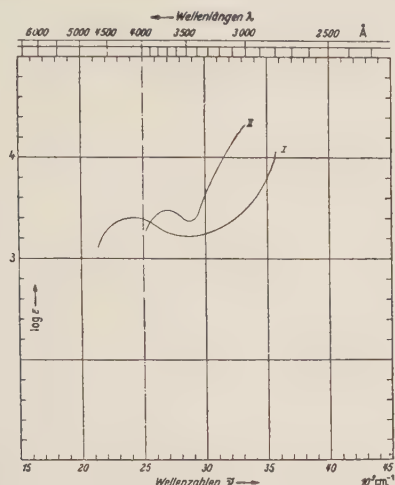


Abb. 1 I 1-Mercaptoanthrachinon (in Benzol), II 2-Mercaptoanthrachinon (in Benzol), (log  $\epsilon$ -Werte können wegen Einwaage nicht getrockneter Substanz etwas parallel verschoben sein)

$$\left( \epsilon = \frac{10 \log \frac{I_0}{I_d}}{c \cdot d} ; c \text{ in Mol/Ltr.}; d \text{ in cm} \right)$$

die  $\alpha$ -Verbindung kurz nach ihrer Herstellung spektroskopiert wurde, wird sie (ebenso wie die  $\beta$ -Verbindung) bereits eine geringe Menge Disulfid enthalten haben, das sich bei Luftzutritt zur Substanz leicht bildet. Augenscheinlich liegen die ersten Absorptionsbanden der beiden Mercaptane und ihrer Disulfide ähnlich (gelbe Farbe). Obwohl die gleichzeitige Gegenwart der Disulfide stört, so dürften sie doch eine ausgeprägte Feinstruktur eines der Spektren der Mercaptoanthrachinone nicht verdecken. Im Spektrum des  $\beta$ -Mercaptoanthrachinons wird keine Feinstruktur gefunden<sup>6)</sup>. Das entspricht der Strukturlosigkeit der  $\beta$ -Oxyanthrachinone. Aber auch das Spektrum der  $\alpha$ -Verbindung zeigt keine Feinstruktur. Dies ist kein Beweis gegen die Existenz einer innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung im  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinon, aber ein Hinweis darauf, daß diese Bindung nicht stark ist, wie bereits aus anderen Überlegungen geschlossen wurde, denn wenn in der untersuchten Lösung des  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinons eine hinreichende Anzahl Moleküle existieren, deren Wasserstoffbrücke geöffnet ist, wie es bei geringer Bindungsfestigkeit der Fall ist, so kann infolge der Drehbarkeit der SH-Gruppen dieser Moleküle die Feinstruktur im Ultraviolett

<sup>6)</sup> Augenblicklich läßt sich noch nicht in allen Fällen mit Sicherheit voraussagen, daß ein UV-Spektrum keine Feinstruktur haben wird. Vgl. z. B. die Abhängigkeit des Phenolspektrums vom Lösungsmittel (K. L. Wolf u. O. Strasser, Z. phys. Chem. 21, 389 (1933)).

verloren gehen. Die Unterschiede im chromatographischen Verhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptoanthrachinon sind nicht so stark wie bei den analogen Oxyverbindungen. Dies zeigt geringe Festigkeit der SH...O<sub>Adsorbens</sub>-Brücken an, so daß auch hier chromatographische und spektroskopische Methoden zum gleichen Ergebnis führen.

Herrn Prof. Dr. Pestemer danke ich für die Aufnahme der Ultravioletspektren.

### Chromatographisches Verhalten

#### 1-Mercaptoanthrachinon

Lösungsmittel: Benzol

Adsorbens: Silicagel

Benzollösung gelb, im Rohr grünlich-gelb, schnell wandernd; geringes grünlichgelbes Adsorpt am oberen Säulenrand wurde als Disulfid des  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinons identifiziert.

Adsorbens: Aluminiumoxyd nach Brockmann

Breite gelbe Zone trennt sich vom Disulfid des  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinons, das am oberen Säulenrand mit gelber Farbe adsorbiert bleibt.

#### 2-Mercaptoanthrachinon

Lösungsmittel: Benzol

Adsorbens: Silicagel

Benzollösung blaßgelblich, im Rohr orange. Das Disulfid des  $\beta$ -Mercaptoanthrachinons wird am Silicagel mit gelber Farbe adsorbiert.

Adsorbens: Aluminiumoxyd nach Brockmann

Von der schmalen gelben Bande des Disulfids trennt sich die breite gelbe Bande des  $\beta$ -Mercaptoanthrachinons.

### Trennversuche

#### $\alpha$ -Mercaptoanthrachinon von $\beta$ -Mercaptoanthrachinon

Lösungsmittel: Benzol

Adsorbens: Aluminiumoxyd nach Brockmann

Eine Trennung der Banden wurde nicht beobachtet. Durch wiederholte Prüfung des Eluats wurde jedoch gefunden, daß die  $\alpha$ -Verbindung vor der  $\beta$ -Verbindung durchbricht.

Adsorbens: Silicagel

$\alpha$ -Mercaptoanthrachinon wandert vor  $\beta$ -Mercaptoanthrachinon

### Zusammenfassung

$\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptoanthrachinone trennen sich beim Chromatographieren an Silicagel oder Aluminiumoxyd mit Benzol als Lösungsmittel nach derselben Adsorptionsrangordnung wie die entsprechenden Oxy- oder Aminoverbindungen. Dieses Verhalten zeigt eine innere Wasserstoffbrücke im  $\alpha$ -Mercaptoanthrachinon an. Chromatographische und spektroskopische Untersuchungen führen übereinstimmend zu dem Schluß, daß SH...O-Brücken schwach sind.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

**Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation****II. Polystyrol-Latices mit Nekal: Methodisches, Teilchenzahl und Emulgatormenge**

Von R. Wintgen und L. Jürgen-Lohmann

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. März 1951)

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurden Meßergebnisse an Styrol-Latices, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt waren, mitgeteilt. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser ersten, vorläufigen Messungen sind jedoch noch nicht recht befriedigend. Ihrer Verbesserung und der Festlegung genau reproduzierbarer Versuchsbedingungen gilt zunächst unsere Untersuchung.

Ferner war in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> gezeigt worden, daß die Quotienten  $\nu/e = k$  um einen Mittelwert schwankten, mit anderen Worten, daß die Teilchenzahl  $\nu$  der Emulgatormenge  $e$  proportional war. Daraus wurde auf eine Keimwirkung des Nekals geschlossen. Bildet man aber die Quotienten aus den Teilchenzahlen  $\nu$  und den zugehörigen Konzentrationen  $c$  des Nekals in der wässrigen Phase, so erhält man mit den Meßwerten der ersten Untersuchung eine wohl ebenso gute Konstanz wie bei den  $k$ -Werten. Man könnte also nach den Versuchen der ersten Mitteilung mit der gleichen Berechtigung auf eine Proportionalität zwischen Teilchenzahl und Emulgatorkonzentration schließen. Dann läge es nahe, an den konzentrationsabhängigen Einfluß der Grenzflächenspannung zwischen Styrol und wässriger Phase, also an eine echte Emulgierung als das Primäre zu denken, eine Vorstellung, die ja dem Begriff Emulsionspolymerisation zugrunde liegt. Es muß darum versucht werden, experimentell zu entscheiden, ob die Teilchenzahl der Nekalkonzentration oder der Nekalmenge im Ansatz proportional ist.

Bei den im folgenden beschriebenen Emulsionspolymerisationen von Styrol mit Nekal wurden zwei verschiedene von der I. G.-Farbenindustrie freundlich zur Verfügung gestellte Nekal-BXG-Präparate verwandt. Sie hatten folgende Zusammensetzung:

|                                 | Nekal BXG I | Nekal BXG II |
|---------------------------------|-------------|--------------|
| reines Nekal                    | 77,06%      | 82,39%       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 16,40%      | 13,45%       |
| NaCl                            | 2,60%       | 0,56%        |
| Wasser                          | 3,94%       | 3,60%        |

<sup>1)</sup> Wintgen, R. u. G. Sinn, Kolloid-Z. **122**, 103 (1951).

Nur bei Versuch Nr. 12 ist ein anderes Präparat, nämlich reines, salzfreies Nekal (Nekal BXG III), das aus Nekal BXG I durch mehrmaliges Lösen in wasserfreiem Benzol, Abzentrifugieren und Eindampfen gewonnen wurde, benutzt worden.

Das Styrol, ebenfalls von der I. G.-Farbenindustrie, war mit Kupferoleat stabilisiert und wurde zur Reinigung im Vakuum über eine Kolonne destilliert; Sdp.<sub>12mm</sub> = 40°.

Der Katalysator (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und das nur bei einigen Versuchen als Puffersubstanz zugesetzte Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> waren Präparate pro analysi von Schering-Kahlbaum.

Die ersten Ansätze gelten zunächst einmal der Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen, das heißt: Es soll die Entstehung von Koagulat so weit als möglich vermieden, also möglichst der gesamte Ansatz in Latex übergeführt, demnach eine Ausbeute nahe 100% erreicht werden. Dabei verstehen wir unter Ausbeute A die aus 100 g eingesetztem Styrol entstandenen Gramm dispersen Polystyrols. Diese Bezeichnung, wie auch alle folgenden, und die Nummerierung der Gleichungen sind dieselben wie in der ersten Mitteilung, also:

|           | Ansatz    |        |           |             |        |        |
|-----------|-----------|--------|-----------|-------------|--------|--------|
|           | Monomeres | Wasser | Emulgator | Katalysator | Puffer | Gesamt |
| g Einwage | S         | W      | E         | U           | Y      | G      |
| Gew Proz. | s         | w      | e         | u           | y      | 100    |

wobei unter  $e$  immer die auf reines, salzfreies Nekal umgerechneten Werte verstanden werden.

$\sigma_g$  = Gramm disperses Polymeres in 100 g Latex  
 $\sigma$  = Gramm disperses Polymeres aus 100 g Ansatz

Berechnung von A:

in 100 g Ansatz

 $s$  g Monomeres $100 - s$  g Dispersionsmittel

aus 100 g Ansatz oder in 100 g Reaktionsprodukt

 $\sigma$  g disperses Polymeres $\sigma - s$  g Koagulat $100 - s$  g Dispersionsmittel $100 - s + \sigma$  g Latex

$$\sigma_g = \frac{\sigma}{100 - s + \sigma} \cdot 100$$
$$\sigma = \sigma_g \frac{100 - s}{100 - \sigma_g}$$
$$A = \frac{\sigma}{s} \cdot 100 = \frac{\sigma_g}{s} \frac{100 - s}{100 - \sigma_g} \cdot 100 \quad (2)$$

$\sigma_g$ , die Gramm dispersen Polystyrols in 100 g Latex, sind analytisch auf folgende Weise bestimmbar:

In einem 50 cm<sup>3</sup> Wägegglas wird eine gewogene Menge Latex (sie soll etwa 300–400 mg Polystyrol enthalten) unter Rühren mit 5 bis 10 Tropfen Eisessig versetzt und nach dem Verdünnen mit Wasser auf 40 cm<sup>3</sup> zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag ist feinpulverig. Er wird durch Jenaer Glasfildertiegel G 4 filtriert, mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, 6 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen.

Die Fällung des unverdünnten Latex mit Eisessig gelingt in allen Fällen, in denen das Sol nicht große Mengen Elektrolyt enthält (z. B. durch Zusatz von viel Natriumpyrophosphat zum Ansatz), einwandfrei. Im anderen Falle wendet man als Fällungsreagens konzentrierte Salzsäure an. Im folgenden seien einige Analysenbeispiele angeführt:

| Nr. | Mittelwert |            |
|-----|------------|------------|
|     | $\sigma_g$ | $\sigma_g$ |
| 1   | 27,167     | 27,167     |
| 2   | 27,037     | 26,934     |
| 2   | 26,831     |            |
| 3   | 28,490     | 28,564     |
| 3   | 28,638     |            |
| 4   | 23,981     | 23,949     |
| 4   | 23,917     |            |

Im allgemeinen war nach sechsständigem Trocknen Gewichtskonstanz erreicht. Die Differenz zwischen den  $\sigma_g$ -Werten zweier Analysenproben ist immer kleiner als 1%.

Tab. 1 enthält die Zusammensetzung von 4 Ansätzen und die Ausbeute der daraus entstandenen Latices.

Tabelle 1  
Einfluß der Herstellungsart  
E=8,500; W=215,00; U=0,125

| Nr. | S     | $\sigma_g$ | A    |
|-----|-------|------------|------|
| 1   | 112,5 | 27,167     | 74,2 |
| 2   | 86,9  | 26,934     | 94,9 |
| 3   | 112,5 | 28,564     | 79,5 |
| 4   | 112,5 | 23,949     | 62,6 |

- Nr. 1 Den Ansatz in ein kaltes Wasserbad gebracht und innerhalb 40 Minuten auf 85° erhitzt  
Nr. 2 Den Ansatz in ein auf 85° vorgeheiztes Wasserbad gebracht  
Nr. 3 Die wässrige Phase (E+U+W) im Wasserbad auf 85° erhitzt, dann das Styrol zugeben  
Nr. 4 Das Styrol im Wasserbad auf 85° erhitzt, dann die wässrige Phase (E+U+W) zusetzt.

Die Polymerisation war bei allen vier Solen nach viereinhalb Stunden beendet. Man sieht, daß die Versuchsbedingungen bei Latex 2 in Bezug auf die Ausbeute die günstigsten waren. Diese Versuchsbedingungen wurden von jetzt ab stets eingehalten.

Der Einfachheit halber arbeiteten wir zunächst mit einer Standardlösung der beiden Substanzen Nekal und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in Wasser und gaben von ihr jeweils eine gewogene Menge in den Ansatz. Tab. 2 enthält Zusammensetzung, Alter der Standardlösung in Stunden und Ausbeute der auf diese Weise erhaltenen Latices.

Tabelle 2  
Einfluß des Alters der Standardlösung  
E=8,486; S=112,50; W=214,64; U=0,125

| Nr. | Alter der Standardlösung in Stunden | A    |
|-----|-------------------------------------|------|
| 5   | 15                                  | 71,1 |
| 6   | 39                                  | 67,3 |
| 7   | 63                                  | 64,4 |
| 8   | 87                                  | 63,2 |

Die Ausbeute nimmt also mit steigendem Alter der Standardlösung ab, was wohl hauptsächlich auf die fortschreitende Zersetzung des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zurückzuführen ist. Als günstigste Darstellungsmethode für die Latices ergibt sich demnach, die frisch abgewogenen Substanzen in der Reihenfolge Nekal, Wasser, (Natriumpyrophosphat), Ammoniumpersulfat, Styrol zuzusammensetzen, wie in Versuch Nr. 2 unmittelbar danach in

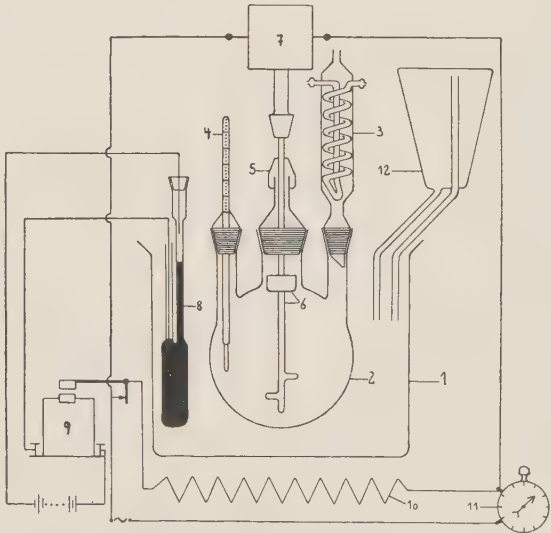


Abb. 1 Polymerisationsapparat  
1 Heizbad; 2 Dreihals-Rundkolben; 3 Rückflußkühler; 4 Schliffthermometer; 5 Druckschlauch, in dem der Rührer unter Glycerinschmierung läuft; 6 Rührer mit Auffanggefäß für Glycerin; 7 Rührmotor; 8 Kontakt-Thermometer; 9 Relais; 10 Heiznetz; 11 Chronostop; 12 Wasserreservoir

ein Wasserbad von 85° zu bringen und 5 Stunden auf dieser Temperatur zu halten. Der Wasserspiegel des Wasserbades soll in gleicher Höhe wie der Flüssigkeitsspiegel im Polymerisationskolben liegen. Abbildung I zeigt die verwendete Apparatur.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die sorgfältige Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen unerlässlich ist zur Erzielung reproduzierbarer Latices. Die Sole fallen z.B. sehr verschieden aus, wenn man zum Anheizen auf ein und dieselbe Polymerisationstemperatur das eine Mal 10 Minuten, das andere Mal 15 Minuten benötigt. Wir bringen deshalb, wie oben beschrieben, den Ansatz sofort in ein genügend großes, auf 85° vorgeheiztes Wasserbad und regulieren die Temperatur während der Polymerisationszeit und den Wasserstand im Wasserbad automatisch.

$\nu_g$ , die Teilchenzahl in 100 g Latex, wird durch Auszählen des passend verdünnten Latex im Immersions-Ultramikroskop von Zsigmondy bestimmt. Die Registrierung erfolgte in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Spengler und Hirschmüller<sup>2)</sup> durch Zählrelais, die mittels Morsetastern bedient werden. Die Stromimpulse gibt ein als Unterbrecher funktionierender Kollektor, der auf der Achse eines Synchronmotors montiert ist. Es werden jeweils fünfmal 1500 bis 2000 Zählungen von je 2 verschiedenen Verdünnungen gemacht. Der Zählraum hat, wie in der ersten Mitteilung, ein Volumen von  $308\mu^3$ . Bezeichnet V die Verdünnung des Latex und z die durchschnittliche Teilchenzahl in  $308\mu^3$ , so ergibt sich die Teilchenzahl in 100 g Latex zu

$$\nu_g = 3,25 \cdot 10^{11} \cdot z \cdot V \quad (1)$$

In der folgenden Tab. 3 ist nach v. Smoluchowsky<sup>3)</sup> aus dem Mittelwert der Teilchenzahl die Häufigkeit berechnet, mit der jede Teilchenzahl auf Grund der Wahr-

scheinlichkeitsrechnung auftreten müßte. Die Tab. 3 bot uns ein Kriterium für die Zuverlässigkeit unserer Zählungen.

Tabelle 3  
Beobachtete und berechnete Häufigkeiten der Teilchenzahlen n

| n | Häufigkeit |           |
|---|------------|-----------|
|   | beobachtet | berechnet |
| 0 | 4755       | 4794      |
| 1 | 2431       | 2361      |
| 2 | 555        | 582       |
| 3 | 93         | 96        |
| 4 | 11         | 12        |

$\nu_g$ , die Teilchenzahl in 100 g Latex, läßt sich nicht in Beziehung zur Nekalmenge in 100 g Latex setzen, da diese unbekannt ist. Man kann jedoch aus  $\nu_g$  und  $\sigma_g$  die Teilchenzahl  $\nu$ , die aus 100 g Ansatz entsteht, berechnen und diese mit e vergleichen. Es verhält sich

$$\frac{\nu}{\nu_g} = \frac{\sigma}{\sigma_g}$$

und mit

$$\sigma = \sigma_g \frac{100 - s}{100 - \sigma_g}$$

$$\nu = \nu_g \frac{\sigma}{\sigma_g} = \nu_g \frac{100 - s}{100 - \sigma_g} \quad (7)$$

r, der Radius eines Teilchens, ergibt sich zu

$$r = 0.62 \sqrt[3]{\frac{\sigma_g}{\nu_g}} \quad (4)$$

worin für die Dichte des Polystyrolteilchens der Wert 1 eingesetzt wurde (s. I. Mitt.).

Nun zum zweiten Punkt, der notwendigen experimentellen Entscheidung dafür, ob die Teilchenzahl der Nekalmenge oder der Nekalkonzentration proportional ist. Tabelle 4 enthält die Konzentration c an Nekal

Tabelle 4  
Ausbeute, Teilchenzahl und Teilchenradius in Styrol-Latices mit Nekal BXG I

| Nr. | e     | c     | s    | w    | y · 10 <sup>1</sup> | u · 10 <sup>2</sup> | $\sigma_g$ | $\nu_g \cdot 10^{-16}$ | A    | k · 10 <sup>-16</sup> | k <sub>c</sub> · 10 <sup>-16</sup> | r · 10 <sup>7</sup> |
|-----|-------|-------|------|------|---------------------|---------------------|------------|------------------------|------|-----------------------|------------------------------------|---------------------|
| 5   | 1,948 | 2,93  | 33,5 | 64,0 | —                   | 3,72                | 26,38      | 25                     | 71,1 | 12                    | 8                                  | 29                  |
| 6   | 1,948 | 2,93  | 33,5 | 64,0 | —                   | 3,72                | 25,32      | 22                     | 67,3 | 10                    | 7                                  | 30                  |
| 7   | 1,948 | 2,93  | 33,5 | 64,0 | —                   | 3,72                | 24,50      | 23                     | 64,4 | 10                    | 7                                  | 29                  |
| 8   | 1,948 | 2,93  | 33,5 | 64,0 | —                   | 3,72                | 24,16      | 28                     | 63,2 | 12                    | 8                                  | 28                  |
| 9   | 1,941 | 2,91  | 33,4 | 63,8 | 3,71                | 3,72                | 30,33      | 23                     | 87,0 | 11                    | 8                                  | 31                  |
| 10  | 1,941 | 2,91  | 33,4 | 63,8 | 3,71                | 3,72                | 32,14      | 25                     | 94,7 | 13                    | 8                                  | 31                  |
| 11  | 1,941 | 2,91  | 33,4 | 63,8 | 3,71                | 3,72                | 31,34      | 25                     | 91,3 | 12                    | 8                                  | 31                  |
| 12  | 0,579 | 0,709 | 18,3 | 81,1 | —                   | 4,05                | 18,08      | 6,9                    | 98,9 | 12                    | 10                                 | 40                  |
| 13  | 0,288 | 0,302 | 4,5  | 94,6 | 5,50                | 5,50                | 3,77       | 3,7                    | 84,0 | 13                    | 12                                 | 29                  |
| 14  | 0,287 | 0,302 | 4,9  | 94,1 | 5,47                | 5,47                | 4,68       | 3,2                    | 94,8 | 11                    | 11                                 | 33                  |
| 15  | 0,199 | 0,302 | 34,1 | 65,2 | 3,79                | 3,79                | 30,70      | 2,8                    | 85,6 | 14                    | 9                                  | 64                  |
| 16  | 0,199 | 0,302 | 34,1 | 65,2 | 3,79                | 3,79                | 31,53      | 2,7                    | 88,9 | 13                    | 9                                  | 65                  |

<sup>2)</sup> Spengler, O. und H. Hirschmüller, Kolloid-Z. 94, 29 (1941).

<sup>3)</sup> zit. nach H. Freundlich, Kapillarchemie I, 501 (Leipzig 1930).

und den Quotienten  $v/c = k_c$  neben  $v/e = k$ . Dabei werden unter  $c$  die Gramm Nekal in 100 g wässriger Phase verstanden nach

$$c = \frac{100 \cdot e}{100 - s}$$

Obgleich die Nekalmenge  $e$  um eine Zehnerpotenz variiert wird, zeigen die  $k$ -Werte eine befriedigende Konstanz. Sie schwanken mit einer maximalen Abweichung von etwa 17% um den Mittelwert

$$\bar{k} = 12 \cdot 10^{-16}$$

Bei den mit  $c$  berechneten  $k_c$ -Werten ist die Schwankung deutlich größer. Trotzdem erschien uns die Entscheidung zwischen Mengenabhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit der Teilchenzahl noch nicht eindeutig genug. Es wurde darum

Betrachten wir zunächst die unteren Latices Nr. 22 bis 29. Die Nekalmenge  $e$  ist konstant gleich 0,58 g gehalten. Ebenso zeigen die  $k$ -Werte eine sehr gute Konstanz. Ihre Schwankung ist nicht größer als der Zählfehler beim Ultramikroskopieren, nämlich etwa 10%. Die Nekalkonzentration  $c$  ist durch Variieren des Styrol- und Wassergehaltes auf die Hälfte des Anfangsbetrages gebracht. Die mit  $c$  berechneten  $k_c$ -Werte nehmen bis auf das Doppelte zu. Das zeigt deutlich, daß die Teilchenzahl nicht der Nekalkonzentration, sondern der absoluten Menge Nekal im Ansatz streng proportional geht. Die schon früher<sup>1)</sup> mitgeteilte Beziehung

$$v = k \cdot e \quad (5)$$

kann also jetzt als gesichert gelten.

Tabelle 5  
Ausbeute, Teilchenzahl und Teilchenradius in Styrol-Latices mit Nekal BXG II  
 $u = 0,055$

| Nr. | e     | c     | s    | w    | $\sigma_g$ | $v_g \cdot 10^{-16}$ | A    | $k \cdot 10^{-16}$ | $k_c \cdot 10^{-16}$ | $r \cdot 10^7$ |
|-----|-------|-------|------|------|------------|----------------------|------|--------------------|----------------------|----------------|
| 17  | 0,286 | 0,643 | 55,5 | 44,1 | 50,63      | 10                   | 82,1 | 33                 | 14                   | 49             |
| 18  | 0,286 | 0,475 | 39,7 | 59,9 | 35,25      | 9,2                  | 82,6 | 30                 | 18                   | 45             |
| 19  | 0,289 | 0,479 | 39,7 | 59,9 | 35,93      | 8,9                  | 85,1 | 29                 | 17                   | 46             |
| 20  | 0,286 | 0,325 | 11,9 | 87,8 | 10,51      | 6,9                  | 87,4 | 24                 | 21                   | 33             |
| 21  | 0,287 | 0,301 | 4,8  | 94,9 | 4,08       | 3,1                  | 85,0 | 11                 | 10                   | 32             |
| 22  | 0,579 | 1,297 | 55,3 | 43,9 | 51,10      | 18                   | 84,4 | 28                 | 13                   | 41             |
| 23  | 0,580 | 0,960 | 39,5 | 59,8 | 36,51      | 19                   | 88,0 | 31                 | 19                   | 36             |
| 24  | 0,574 | 0,889 | 35,4 | 63,9 | 33,74      | 16                   | 92,8 | 28                 | 18                   | 37             |
| 25  | 0,581 | 0,899 | 35,4 | 63,9 | 33,59      | 16                   | 92,3 | 27                 | 18                   | 37             |
| 26  | 0,578 | 0,799 | 27,7 | 71,6 | 25,81      | 17                   | 90,9 | 29                 | 21                   | 33             |
| 27  | 0,579 | 0,800 | 27,7 | 71,6 | 25,61      | 17                   | 90,0 | 28                 | 20                   | 33             |
| 28  | 0,577 | 0,719 | 19,7 | 79,6 | 18,05      | 17                   | 89,9 | 30                 | 24                   | 29             |
| 29  | 0,575 | 0,652 | 11,8 | 87,5 | 10,96      | 17                   | 91,9 | 30                 | 26                   | 25             |

später noch die in Tab. 5 wiedergegebene Versuchsreihe ausgeführt. Leider ist die Konzentration nur in relativ engen Gebieten variierbar: Einerseits darf das Verhältnis Styrol zu Nekal einen bestimmten Wert nicht unterschreiten, damit die Latexteilchen im Ultramikroskop noch sichtbar, also auszählbar sind, andererseits darf der Styrolgehalt im Ansatz nicht über einen gewissen Betrag hinausgehen, da die Latices schon von einem Styrolgehalt von 50% an gelieren. Dieser Wert läßt sich noch um 10%, bis auf 60% dadurch erhöhen, daß man gegen Ende der Polymerisation durch Zusatz von heißem Wasser das Gel wieder zerteilt.

Von Versuch 17 an war das Präparat Nekal BXG I nicht mehr zu haben; deshalb wurde ein neues Präparat Nekal BXG II (s. S. 144) verwandt.

Von den vorhergehenden Versuchen Nr. 17 bis 21, mit einem konstanten Nekalgehalt  $e = 0,29$ , haben nur die Latices 17 bis 19 die gleichen  $k$ -Werte wie die eben besprochenen Latices 22 bis 29. Bei Nr. 20 und besonders bei Nr. 21 ist  $k$  erheblich niedriger. Dieses bei einer bestimmten Emulgatorkonzentration (im obigen Fall etwa 10 mg-Äquival. i. L.) beginnende Absinken von  $k$  wird in einer folgenden Mitteilung ausführlich behandelt werden.

#### Zusammenfassung

Es wird eine Vorschrift zur Emulsionspolymerisation von Styrol mit Nekal gegeben, die zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Die Teilchenzahl in den so erhaltenen Latices ist proportional der in den Ansatz gegebenen Nekalmenge, aber nicht proportional der Nekalkonzentration.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

## Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation III

Styrol- und 2-Chlorbutadien-Latices mit Nekal und Natriumoleat

Von R. Wintgen und L. Jürgen-Lohmann

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. April 1951)

In zwei früheren Arbeiten<sup>1), 2)</sup> hatte sich ergeben, daß bei der Emulsionspolymerisation von Styrol mit Nekal Proportionalität zwischen der Teilchenzahl im entstandenen Latex und der absoluten Menge des eingesetzten Nekals besteht, also

$$v = k \cdot e, \quad (5)$$

$v$  = Teilchenzahl aus 100 g Ansatz;  $e$  = g Emulgator in 100 g Ansatz.

Es erhebt sich die Frage, ob diese Gesetzmäßigkeit nur für das System Styrol/Nekal gilt, oder ob sie auch der Emulsionspolymerisation anderer ungesättigter organischer Verbindungen mit anderen Emulgatoren zu Grunde liegt. Die vorliegende Mitteilung behandelt zunächst die Systeme:

2-Chlorbutadien/Nekal

Styrol/Natriumoleat

2-Chlorbutadien/Natriumoleat

### 2-Chlorbutadien-Latices mit Nekal

Das uns von der I. G.-Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung gestellte, mit Kupferoleat stabilisierte Chlorbutadien wurde zur Reinigung über eine Kolonne destilliert. Nach einem trüben Vorlauf, der etwa 10% ausmacht, destilliert die Hauptmenge bei 58° bis 59° über. Das monomere Produkt ist bei 0° höchstens 30 Minuten unverändert haltbar. Nach dieser Zeit macht sich schon eine Polymerisation bemerkbar (Fällung mit Methanol). Das Destillat muß also sofort verarbeitet werden.

Da das Chlorbutadien außerordentlich polymerisationsfreudig ist und auch ohne Katalysator sehr schnell polymerisiert, wurde keinem der folgenden Versuche Ammoniumpersulfat zugesetzt. Ebenso verzichteten wir auf die Zugabe einer Puffersubstanz. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Chlorbutadiens (58°) konnten wir leider nicht die gleiche Polymerisationstemperatur wie bei den Styrol-Latices (s. I. u. II. Mitt.), nämlich 85°, einhalten. Vorversuche ergaben als günstigste Versuchstemperatur 54°. Es wurde nach zwei verschiedenen Herstellungsverfahren gearbeitet, die beide zu völlig gleichen Latices führten:

1. Polymerisation im Dreihalsrundkolben in der gleichen Weise wie in der II. Mitteilung beschrieben,

2. Polymerisation in der Schüttelflasche. Der Ansatz wird in eine mit dem üblichen Verschluß versehene Bierflasche gebracht, diese in eine Blechbüchse geschoben und 5 bis 6 Stunden mit einer Schüttelvorrichtung, die sich in einem auf 54° geheizten Kasten befindet, geschüttelt.

Die beiden Arbeitsweisen werden im folgenden mit K und S bezeichnet.

Zur Bestimmung von  $\sigma_g$ , der Gewichtsmenge des dispersen Polychlorbutadiens in 100 g Latex, wird das unverdünnte Sol im Wägegöläschen mit Aceton unter heftigem Rühren gefällt. Der Niederschlag ist bei auspolymerisierten Latices pulvrig. Er wird auf einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit Azeton gewaschen und bei 60° 3 Stunden im Vakuum unter 0,1 mm Druck getrocknet. Das Pulver bleibt bei dieser Behandlung vollständig weiß. Trocknet man an der Luft oder im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, so nimmt der Niederschlag unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs kontinuierlich an Gewicht zu und färbt sich dunkelbraun.

$v_g$ , die Teilchenzahl in 100 g Latex, wurde, wie in Mitteilung II beschrieben, durch Auszählen im Immersionsultramikroskop ermittelt.

In Tab. 1 und allen folgenden sind die gleichen Bezeichnungen verwandt wie in den früheren Mitteilungen, also:

$e, s, w$  = Gramm Nekal, Chlorbutadien, Wasser in 100 g Ansatz

$v$  = Zahl der aus  $s$  Gramm Chlorbutadien, also aus 100 g Ansatz, entstandenen dispersen Polychlorbutadien-Teilchen

$A$  = Ausbeute = Gramm disperses Polychlorbutadien aus 100 g eingesetztem Chlorbutadien

$k$  = Quotient aus Teilchenzahl und Nekalmenge

$r$  = Radius der Teilchen in cm (Dichte des Polychlorbutadiens 1,214).

Über die rechnerischen Beziehungen zwischen diesen Größen s. Mitt. II.

<sup>1)</sup> Wintgen, R. u. G. Sinn, Kolloid-Z. 122, 103 (1951).

<sup>2)</sup> Wintgen, R. u. L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. 122, 144 (1951).

Tabelle 1

Chlorbutadien-Latices mit Nekal;  
Teilchenzahl, Teilchenradius und  
Ausbeute

| Nr.  | e     | s    | w    | $\sigma_e$ | $\nu \cdot 10^{-16}$ | $\nu \cdot 10^{-16}$ | $k \cdot 10^{-16}$ | $r \cdot 10^7$ | A    |
|------|-------|------|------|------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------|------|
| 30 S | 2,437 | 40,5 | 57,1 | 39,52      | 19                   | 19                   | 7,7                | 34             | 96,1 |
| 31 K | 0,898 | 24,2 | 74,8 | 22,73      | 5,6                  | 5,4                  | 6,1                | 43             | 91,4 |
| 32 K | 0,801 | 49,2 | 50,0 | 41,99      | 8,1                  | 7,1                  | 8,9                | 47             | 74,9 |
| 33 K | 0,780 | 36,4 | 62,8 | 34,20      | 7,0                  | 6,8                  | 8,7                | 46             | 90,7 |
| 34 K | 0,778 | 34,4 | 64,8 | 32,64      | 5,7                  | 5,6                  | 7,1                | 48             | 92,4 |
| 35 S | 0,773 | 41,4 | 57,9 | 37,98      | 6,2                  | 5,8                  | 7,6                | 49             | 86,8 |
| 36 S | 0,772 | 41,6 | 57,6 | 39,47      | 6,6                  | 6,4                  | 8,2                | 49             | 91,5 |
| 37 K | 0,755 | 36,4 | 62,9 | 34,55      | 6,8                  | 6,6                  | 8,7                | 46             | 92,3 |
| 38 K | 0,740 | 43,8 | 55,4 | 41,87      | 6,6                  | 6,4                  | 8,6                | 50             | 92,3 |
| 39 K | 0,687 | 47,8 | 51,5 | 45,43      | 6,5                  | 6,2                  | 9,1                | 52             | 90,8 |
| 40 S | 0,169 | 25,3 | 74,5 | 22,58      | 1,3                  | 1,2                  | 7,2                | 71             | 86,1 |
| 41 S | 0,155 | 23,0 | 76,9 | 20,68      | 0,99                 | 0,96                 | 6,2                | 74             | 87,4 |
| 42 S | 0,082 | 4,2  | 95,7 | 3,80       | 0,54                 | 0,54                 | 6,5                | 52             | 89,4 |
| 43 S | 0,080 | 7,3  | 95,6 | 3,84       | 0,65                 | 0,65                 | 8,1                | 49             | 88,7 |
| 44 S | 0,039 | 7,1  | 92,8 | 6,37       | 0,33                 | 0,32                 | 8,2                | 73             | 88,6 |

Die Latices sind nach sinkendem Nekalgehalt geordnet. Bei den Versuchen 33, 34, 35 und 36, deren Ansätze eine ähnliche Zusammensetzung haben, zeigt sich die gute Reproduzierbarkeit der Latices. Aus ihnen geht auch hervor, daß es auf das entstehende Sol ohne Einfluß ist, ob in der Schüttelflasche oder im Dreihalskolben polymerisiert wird.

Wie bei den Styrol/Nekal-Latices der II. Mitteilung ergibt sich auch hier Proportio-

## Styrol-Latices mit Natriumoleat

Es wurde das schon in den früheren Untersuchungen (I. u. II. Mitt.) benutzte Styrol verwandt, das durch Vakuumdestillation aus dem mit Kupferoleat stabilisierten Rohprodukt gewonnen war.

Das Natriumoleat gaben wir in Form einer 10 proz. Lösung dem Ansatz zu. Sie wurde durch Neutralisation von in Wasser dispergierter Ölsäure mit Natronlauge hergestellt. Die Ölsäure war vorher einer Vakuumdestillation unterworfen worden. Bei der Titration mit NaOH verbrauchten

3,540 mMol Ölsäure 3,599 mMol NaOH, also ungefähr 1,6% mehr als theoretisch erforderlich.

Als Katalysator diente wieder Ammoniumpersulfat pro analysi von Schering-Kahlbaum. Puffersubstanz wurde auch hier nicht zugesetzt. Auf die Reinheit des  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  muß besonderer Wert gelegt werden. Produkte mit 99,8% Persulfat führten z. B. nicht zu brauchbaren Latices, wogegen ein solches mit 92,3% einwandfreie Latices ergab. Offenbar spielt die Art der im  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  enthaltenen Zersetzungsprodukte eine große Rolle. Es hat sich bewährt, frisch aus warmem Wasser umkristallisiertes Ammoniumpersulfat zu verwenden.

Zur Herstellung von Styrol-Latices mit Natriumoleat als Emulgator kann man zwei Verfahren anwenden. Nach dem ersten wird bei 40° in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, nach dem zweiten bei 80° ohne Stickstoff. Bei hoher Temperatur (über 60°) springt der Ansatz in jedem Fall relativ schnell an, d.h., etwa 5 bis 10 Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur beginnt die Polymerisation. Bei niedrigen Temperaturen ist ein schnelles Anspringen nur zu erreichen, wenn der Luftsauerstoff aus dem Kolben verdrängt wird. Dazu die folgenden Beispiele der Tab. 2.

Tabelle 2

Polystyrol-Latices mit Natriumoleat, Herstellungsart und Ausbeute

| Nr. | e     | s    | w    | $\nu \cdot 10^{-16}$ | $k \cdot 10^{-16}$ | A    | Herstellungsart                      |
|-----|-------|------|------|----------------------|--------------------|------|--------------------------------------|
| 45  | 0,709 | 24,3 | 74,7 | 9,5                  | 13                 | 78,7 | 6 Stunden unter $\text{N}_2$ bei 40° |
| 46  | 0,756 | 24,8 | 74,2 | 9,3                  | 12                 | 73,9 | 7 Stunden unter $\text{N}_2$ bei 45° |
| 47  | 0,709 | 24,3 | 74,4 | 14                   | 19                 | 98,3 | 6 Stunden unter $\text{N}_2$ bei 80° |
| 48  | 0,709 | 24,4 | 74,7 | 14                   | 20                 | 97,4 | 6 Stunden ohne $\text{N}_2$ bei 80°  |

nalität zwischen der Teilchenzahl  $\nu_e$  und der Nekalmenge e; obgleich die e-Werte um etwa zwei Zehnerpotenzen abnehmen, zeigen die Werte  $k = \nu/e$  eine recht gute Konstanz. Die maximale Abweichung vom Mittelwert  $\bar{k} = 7,8 \cdot 10^{16}$  ist allerdings etwas größer als bei den Styrol/Nekal-Latices. Das ist wohl dadurch zu erklären, daß die Polychlorbutadien-Latices wegen ihres sauren Charakters wesentlich instabiler sind als die Polystyrol-Latices.

Das Ende der Polymerisation wurde an dem Ausbleiben der Styrol-Kondensations-tröpfchen an der Glaswandung des Kolbens erkannt. Der Sicherheit halber wurde noch ein bis zwei Stunden weiter erhitzt. Wie Tabelle 2 zeigt, führen die Arbeitsweisen bei den Latices 47 und 48 zu gleich hohen Ausbeuten. Bei genügend hohen Temperaturen wird wohl der Luftsauerstoff durch den verdampfenden Kohlenwasserstoff aus dem Kolben soweit verdrängt, daß die An-

wendung eines indifferenten Gases unnötig ist. Es gelang dagegen nicht, bei 40° Latices herzustellen, ohne zuvor den Sauerstoff aus dem Kolben vertrieben zu haben. Die Emulsionspolymerisation springt dann nicht an. Aber auch wenn der Luftsauerstoff von dem Reaktionsgemisch ferngehalten wird (Vers. 45 u. 46), bleiben die Ausbeuten der bei niedrigerer Temperatur hergestellten Latices hinter denen der bei höherer Temperatur polymerisierten zurück. Bei den folgenden Latices wurde die Herstellungsmethode des Latex 48 angewandt, also ohne Stickstoff bei 80°, nach der Vorschrift und in der Apparatur, die in der II. Mitteilung ausführlich beschrieben sind.

Zur Bestimmung von  $\sigma_g$ , der Gewichtsmenge des dispersen Polystyrols in 100 g Latex, wird folgendermaßen verfahren:

In einem 50 cm<sup>3</sup> Wägegölchen wird eine gewogene Menge Latex (sie soll 300 bis 400 mg Polystyrol enthalten) mit 30 bis 40 cm<sup>3</sup> einer Mischung von 1 Teil Azeton und 3 Teilen Äthylalkohol versetzt. Darauf gibt man unter heftigem Rühren 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure zu. Das Ganze wird zum Aufsieden gebracht, durch einen Glasfiliertiegel filtriert und mit derselben Mischung ausgewaschen. Der 3 Stunden bei 100° getrocknete Niederschlag ist vollständig weiß.

Mit Äthylalkohol allein ist keine vollständige Fällung des Latex zu erzielen. Der Alkohol wirkt im Gegenteil als Peptisationsmittel. Das Filtrat wird milchig. Die Fällung des Polystyrols mit Azeton ist dagegen vollständig. Der Niederschlag ballt sich jedoch sofort zu einer zähen, gallertartigen Masse zusammen, die nicht auswaschbar ist. Die Mischung von Azeton und Äthylalkohol in dem angegebenen Verhältnis 1:3 ist ein ausgezeichnetes Fällungsmittel. Bei seiner Anwendung wird der Niederschlag feinpulvrig.

In Tab. 3 sind die Daten der nach fallenden e-Werten geordneten Styrol-Latices mit Natriumoleat angegeben.

Vergleicht man zunächst bei den oberen Latices 49 bis 56 die e-Werte mit den zugehörigen Teilchenzahlen  $\nu$ , so zeigt sich wiederum die strenge Proportionalität zwischen der Teilchenzahl im Latex und der Emulgatormenge im Ansatz. Die Werte für  $k = \nu/e$  sind konstant, obgleich e auf  $1/3$  seines Anfangswertes sinkt. Auch hier gilt also die Beziehung

$$\nu = k \cdot e, \quad (5)$$

diesmal aber mit einem anderen k-Wert wie bei den vorhergehenden Nekalansätzen.

Sinken jedoch die e-Werte noch weiter, wie bei den Versuchen 57 bis 61, so nimmt k ab, d. h., es besteht keine Proportionalität mehr zwischen der Teilchenzahl und der Emulgatormenge. Die gleiche Erscheinung

Tabelle 3  
Styrol-Latices mit Natriumoleat

| Nr. | e      | s    | w    | $\sigma_g$ | $\nu \cdot 10^{-16}$ | $\nu \cdot 10^{-16}$ | $k \cdot 10^{-16}$ | $r \cdot 10^7$ | A    |
|-----|--------|------|------|------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------|------|
| 49  | 1,346  | 46,2 | 52,3 | 43,89      | 29                   | 28                   | 21                 | 33             | 91,2 |
| 50  | 1,250  | 42,9 | 55,7 | 42,09      | 28                   | 27                   | 22                 | 33             | 96,9 |
| 51  | 1,140  | 39,1 | 59,5 | 38,36      | 23                   | 23                   | 20                 | 34             | 96,9 |
| 52  | 1,017  | 34,9 | 63,9 | 34,45      | 22                   | 22                   | 22                 | 33             | 98,1 |
| 53  | 0,946  | 24,3 | 74,5 | 24,03      | 19                   | 19                   | 20                 | 31             | 98,3 |
| 54  | 0,709  | 24,3 | 74,7 | 23,89      | 15                   | 15                   | 21                 | 34             | 97,6 |
| 48  | 0,709  | 24,4 | 74,7 | 23,88      | 15                   | 14                   | 20                 | 34             | 97,4 |
| 55  | 0,591  | 24,3 | 74,8 | 23,76      | 12                   | 12                   | 20                 | 36             | 96,9 |
| 56  | 0,473  | 24,3 | 75,0 | 23,72      | 9,8                  | 9,7                  | 20                 | 39             | 96,7 |
| 57  | 0,355  | 24,3 | 75,1 | 23,75      | 6,2                  | 6,2                  | 17                 | 45             | 96,8 |
| 58  | 0,236  | 24,3 | 75,1 | 23,17      | 2,7                  | 2,7                  | 11                 | 59             | 93,8 |
| 59  | 0,071  | 24,4 | 75,3 | 23,08      | 0,23                 | 0,22                 | 3,1                | 134            | 93,1 |
| 60  | 0,0093 | 0,86 | 98,8 | 0,71       | 0,049                | 0,048                | 5,2                | 70             | 82,4 |
| 61  | 0,0071 | 24,3 | 75,4 | 22,41      | 0,046                | 0,045                | 6,3                | 226            | 89,8 |

hatten wir schon bei den Styrol-Latices mit Nekal BXG II (s. Mitt. II) beobachtet. Auch dort sanken von einer bestimmten Emulgatorkonzentration an die k-Werte ab. Die Ursache hierfür können wir nur in einer Konstitutionsänderung der Emulgatorlösung sehen. Eine solche Änderung der Konstitution, d. h. des Lösungszustandes, bei bestimmten Konzentrationen tritt nach den zahlreichen Arbeiten von McBain und den Untersuchungen von P. Ekwall<sup>3)</sup> ganz allgemein in Seifenlösungen auf, in Natriumoleat-Lösungen z. B. bei einer Konzentration von 6,0 Milligramm-Äquivalenten Natriumoleat im Liter Lösung. Diese Konzentration wird kritische Konzentration  $c_k$  genannt. Oberhalb von  $c_k$  sind Natriumoleat-Lösungen vollständig blank. Bei der kritischen Konzentration  $c_k$  tritt eine starke Trübung auf, die beim weiteren Verdünnen erst bei einer Konzentration von 2,5 mg-Äquiv. i. L. verschwindet. Bei noch stärkerem Verdünnen bleibt die Lösung blank, bis eine Konzentration von 0,78 mg-Äquiv. i. L. erreicht ist; dann wird sie wieder trübe, durchläuft ein zweites Trübungsgebiet und wird schließlich wieder blank. Die Lage dieser beiden Trübungsgebiete wurde von P. Ekwall an sehr sorgfältig hergestellten, völlig CO<sub>2</sub>-freien Natriumoleat-Lösungen bestimmt. Da unser Natriumoleat keinen so hohen Reinheitsgrad hatte und bei unseren Lösungen

<sup>3)</sup> Ekwall, P., Kolloid-Z. 45, 291 (1928); 92, 141 (1940); 94, 42 (1941).

auch nicht so peinlich auf CO<sub>2</sub>-Abschluß geachtet wurde, war es notwendig, für diese die Lage der Trübungsgebiete eigens zu ermitteln. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4  
Trübungsgebiete einer  
Natriumoleatlösung

|                   | Nr. | mg-Äquival.<br>Na-Oleat in<br>Liter Lösg. | Aussehen    |
|-------------------|-----|-------------------------------------------|-------------|
| 1. Trübungsgebiet | 1   | 106,0                                     | blank       |
|                   | 2   | 53,2                                      | blank       |
|                   | 3   | 39,9                                      | blank       |
|                   | 4   | 21,3                                      | fast blank  |
|                   | 5   | 16,0                                      | etwas trübe |
|                   | 6   | 10,6                                      | etwas trübe |
|                   | 7   | 5,32                                      | sehr trübe  |
|                   | 8   | 1,06                                      | fast blank  |
| 2. Trübungsgebiet | 9   | 0,532                                     | trübe       |
|                   | 10  | 0,106                                     | sehr trübe  |

Danach beginnt unser I. Trübungsgebiet bei etwa doppelt so großer Konzentration wie von Ekwall angegeben. Vergleicht man Tab. 4 mit Tabelle 5, in der für die Latices der Tabelle 3 die Natriumoleat-Konzentrationen und die Faktoren k zusammengestellt wurden, so ergibt sich, daß vom Beginn des I. Trübungsgebietes an die Faktoren k abzusinken beginnen, d.h., von hier an nimmt die Zahl der Natriumoleat-Mizellen, die als Keime für die

Tabelle 5  
Seifenkonzentration und k-Werte in  
Styrol-Latices mit Natriumoleat

|                   | Nr. | mg-Äquival.<br>Na-Oleat im<br>Liter wässe-<br>riger Lösung. | k · 10 <sup>-16</sup> |
|-------------------|-----|-------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. Trübungsgebiet | 49  | 82,1                                                        | 21                    |
|                   | 50  | 71,8                                                        | 22                    |
|                   | 51  | 61,5                                                        | 20                    |
|                   | 52  | 51,3                                                        | 22                    |
|                   | 53  | 41,1                                                        | 20                    |
|                   | 54  | 30,8                                                        | 21                    |
|                   | 48  | 30,8                                                        | 20                    |
|                   | 55  | 25,7                                                        | 20                    |
|                   | 56  | 20,5                                                        | 20                    |
|                   | 57  | 15,4                                                        | 17                    |
| 2. Trübungsgebiet | 58  | 10,3                                                        | 11                    |
|                   | 59  | 3,08                                                        | 3,1                   |
|                   | 60  | 0,308                                                       | 5,2                   |
|                   | 61  | 0,308                                                       | 6,3                   |

Anlagerung von Styrolmolekeln wirken können, ab\*).

Noch deutlicher wird dieses Zusammenfallen von I. Trübungsgebiet und Absinken der k-Werte, wenn man die wäßrige Phase der Ansätze unserer Latices, also die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-haltigen Natriumoleatlösungen, 4 Stunden bei 80° am Rückflußkühler erhitzt, mithin der gleichen Behandlung wie bei der Polymerisation unterwirft. Abb. 1 zeigt das Aussehen einer derartigen Versuchsreihe.

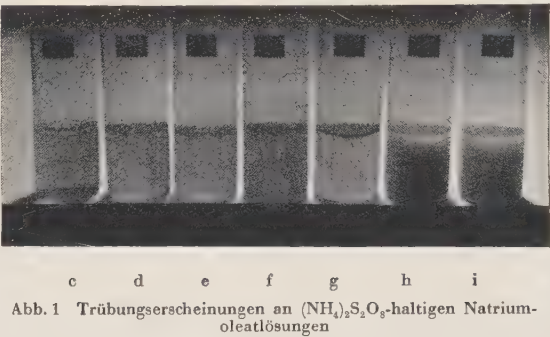


Abb. 1 Trübungserscheinungen an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-haltigen Natriumoleatlösungen

|                                                                                                     |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                     | c    | d    | e    | f    | g    | h    | i    |
| mg-Äquival.<br>Na-Oleat i. L.                                                                       | 31,1 | 23,3 | 23,3 | 19,4 | 15,5 | 11,7 | 7,77 |
| mg-Äquival. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> i. L. bei allen Versuchen | 21,4 |      |      |      |      |      |      |

Nr. c, d und e sind blank, bei f tritt schon eine feine, aber deutliche Trübung auf, bei g ist eine weiße Trübung entstanden, an deren Oberfläche eine ölige Substanz aufgetrahmt ist; h und i sind vollständig von einer gelb-weißen Ausscheidung getrübt. Genau an der Stelle also, wo die ölige Ausscheidung auftritt, beginnt auch k abzusinken (vgl. Tab. 5).

2-Chlorbutadien-Latices mit Natriumoleat

Wir benutzten dasselbe Chlorbutadien wie bei den Chlorbutadien-Nekal-Latices.

Als Ausgangsprodukt für das Natriumoleat diente fraktioniert-destillierte Ölsäure. Sie wurde über das Bleisalz gereinigt und dann einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Das so erhaltene Produkt zeigte einen hohen Reinheitsgrad. Die Titration mit NaOH ergab:

2,045 m Mol Ölsäure verbrauchten 2,048 m Mol NaOH

Die Ölsäure wurde mit alkoholischer NaOH neutralisiert, das so erhaltene Natriumoleat drei-

\*) Bei größerer Verdünnung scheinen die k-Werte wieder etwas anzusteigen. Ob dem eine reale Bedeutung zukommt und welche, läßt sich noch nicht entscheiden. Bei so geringen Seifenkonzentrationen wird natürlich der Einfluß unkontrollierbarer Versuchsfehler größer.

mal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Bei der Polymerisation von Chloropren mit Natriumoleat bewirkt die freiwerdende Polymerisationswärme eine starke Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches im Polymerisationskolben. Versuche, die, wie bei den Chlorbutadien-Nekal-Latices, bei einer Badtemperatur von 54° ausgeführt wurden, führten nach etwa 30 Minuten zum heftigen Sieden des Monomeren. Die Temperatur des Kolbeninhalts stieg dabei auf 60° bis 62°. Die entstehenden Sole waren sehr instabil und koagulierten schon beim Schütteln. Die Empfindlichkeit der Chloropren-Latices rührt von ihrem Säuregehalt her. Diese koagulierende Wirkung der Säure nimmt mit steigender Temperatur zu. Als günstigste Heizbadtemperatur ergab sich aus unseren Vorversuchen 45°. Bei Einhaltung

Tabelle 6

Chlorbutadien/Na-Oleat-Latices  
Temperaturverlauf während der Polymerisation

| Zeit             | Temperatur |
|------------------|------------|
| 14 <sup>12</sup> | 18°        |
| 14 <sup>19</sup> | 46°        |
| 14 <sup>22</sup> | 47°        |
| 14 <sup>37</sup> | 51°        |
| 14 <sup>45</sup> | 52°        |
| 15 <sup>00</sup> | 49°        |
| 15 <sup>10</sup> | 47°        |
| 15 <sup>35</sup> | 46°        |
| 15 <sup>45</sup> | 46°        |

dieser Badtemperatur steigt die Temperatur des Polymerisationsgemisches nicht über 54°. Den Temperaturverlauf im Kolben bei einer konstant gehaltenen Badtemperatur von 46° gibt Tabelle 6 für Latex 66 wieder. Nach 1,5 Stunden wird die Polymerisation abgebrochen. Sie ist dann praktisch zu Ende verlaufen. Erhitzt man das fertige Sol noch 30 bis 60 Minuten länger, so koaguliert es zum größten Teil. Es ist also notwendig, sofort nach Beendigung der Polymerisation den Latex auf Raumtemperatur abzukühlen.

Nach dem im vorigen geschilderten Verfahren wurden alle Latices hergestellt. Die Messungen an ihnen führten wir unmittelbar nach ihrer Fertigstellung aus.  $\sigma_g$  und  $\nu_g$  wurden wie oben bei den Chlorbutadien-Nekal-Latices bestimmt. Tabelle 7 gibt die Ergebnisse wieder.

Der Meßbereich ist relativ klein. Ansätze mit weniger als 0,3% Natriumoleat koagu-

Tabelle 7  
Chlorbutadien-Latices mit Natriumoleat

| Nr. | e     | s    | w    | $\sigma_g$ | $\nu_g \cdot 10^{-16}$ | A    | $k \cdot 10^{16}$ | $r \cdot 10^7$ |
|-----|-------|------|------|------------|------------------------|------|-------------------|----------------|
| 62  | 0,767 | 21,5 | 77,7 | 19,66      | 7,5                    | 89,3 | 9,6               | 37             |
| 63  | 0,553 | 22,0 | 77,4 | 15,59      | 5,6                    | 65,4 | 9,3               | 38             |
| 64  | 0,537 | 27,6 | 71,9 | 23,04      | 7,6                    | 78,5 | 13,3              | 39             |
| 65  | 0,516 | 17,2 | 82,3 | 12,63      | 5,7                    | 69,4 | 10,5              | 35             |
| 66  | 0,510 | 28,8 | 70,7 | 22,59      | 6,9                    | 72,3 | 12,5              | 40             |
| 67  | 0,439 | 20,1 | 79,5 | 16,21      | 4,6                    | 76,9 | 10,0              | 41             |
| 68  | 0,361 | 20,3 | 79,4 | 13,43      | 4,2                    | 61,0 | 10,8              | 40             |
| 69  | 0,300 | 20,7 | 79,0 | 13,68      | 4,1                    | 60,9 | 12,5              | 40             |

lierten schon bei der Herstellung. 0,3% Natriumoleat ist aber gerade die kritische Konzentration, bei der auch bei den Styrol/Natriumoleat-Latices nach Tab. 3 der Faktor k kleiner zu werden beginnt. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist nicht so gut wie bei den zuvor untersuchten Solen, wie nach den geschilderten Schwierigkeiten bei der Herstellung brauchbarer Chloropren/Oleat-Latices auch nicht anders zu erwarten war. Trotzdem ergibt sich auch hier Proportionalität zwischen Emulgatormenge und Teilchenzahl.

### Zusammenfassung

Es wurden vier verschiedene Arten von Latices hergestellt:

Styrol-Latices mit Nekal

Chlorbutadien-Latices mit Nekal

Styrol-Latices mit Natriumoleat

Chlorbutadien-Latices mit Natriumoleat.

Bei allen zeigte sich Proportionalität zwischen der absoluten Emulgatormenge im Ansatz und der Teilchenzahl im Latex (Beziehung 5)

Dies gilt aber nur in einem Konzentrationsbereich der Emulgatorlösung oberhalb der vor allem seit McBain und Ekwall bekannten kritischen Konzentration von Seifenlösungen. Die Faktoren k erwiesen sich unter gleichen Versuchsbedingungen (z. B. gleiche Temperatur, gleiches pH) als individuelle Stoffkonstanten für die Emulgatoren. Sie könnten demnach als ein bequemes Maß für die Güte eines Emulgators bei der Emulsionspolymerisation benutzt werden. Mit ihnen lassen sich Teilchenzahl und Teilchenradius eines Latex aus den Daten des Ansatzes vorausberechnen. In Tabelle 8 sind für alle Versuche der II. und III. Mitteilung die gemessenen und berechneten  $\nu$ - und  $r$ -Werte gegenübergestellt.

$$\nu_{\text{ber}} = \bar{k} \cdot e, \quad r_{\text{ber}} = \sqrt[3]{\frac{\nu_{\text{ber}}}{s} \frac{3}{4\pi d}}$$

Tabelle 8

Gemessene und berechnete Teilchenzahlen und Teilchenradien für alle Latices der II. und III. Mitteilung

| Nr.                                                                       | e     | $\nu \cdot 10^{-16}$ |     | s    | $r \cdot 10^7$ |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-----|------|----------------|-----|
|                                                                           |       | gem                  | ber |      | gem            | ber |
| II. Mitteilung Nekal BXG I Styrol $\bar{k} = 12 \cdot 10^{16}$            |       |                      |     |      |                |     |
| 5                                                                         | 1,948 | 23                   | 23  | 33,5 | 29             | 29  |
| 6                                                                         | 1,948 | 20                   | 23  | 33,5 | 30             | 28  |
| 7                                                                         | 1,948 | 20                   | 23  | 33,5 | 29             | 28  |
| 8                                                                         | 1,948 | 24                   | 23  | 33,5 | 28             | 28  |
| 9                                                                         | 1,941 | 22                   | 23  | 33,4 | 31             | 31  |
| 10                                                                        | 1,941 | 25                   | 23  | 33,4 | 31             | 32  |
| 11                                                                        | 1,941 | 24                   | 23  | 33,4 | 31             | 31  |
| 12                                                                        | 0,579 | 6,9                  | 7,0 | 18,3 | 40             | 40  |
| 13                                                                        | 0,288 | 3,7                  | 3,5 | 4,5  | 29             | 30  |
| 14                                                                        | 0,287 | 3,2                  | 3,4 | 4,9  | 33             | 32  |
| 15                                                                        | 0,199 | 2,7                  | 2,4 | 34,1 | 64             | 66  |
| 16                                                                        | 0,199 | 2,6                  | 2,4 | 34,1 | 65             | 67  |
| II. Mitteilung Nekal BXG II Styrol $\bar{k} = 29 \cdot 10^{16}$           |       |                      |     |      |                |     |
| 17                                                                        | 0,286 | 9,3                  | 8,4 | 55,5 | 49             | 51  |
| 18                                                                        | 0,286 | 8,6                  | 8,4 | 39,7 | 45             | 45  |
| 19                                                                        | 0,289 | 8,3                  | 8,5 | 39,7 | 46             | 46  |
| 22                                                                        | 0,579 | 16                   | 17  | 55,3 | 41             | 40  |
| 23                                                                        | 0,580 | 18                   | 17  | 39,5 | 36             | 37  |
| 24                                                                        | 0,574 | 16                   | 17  | 35,4 | 37             | 36  |
| 25                                                                        | 0,581 | 16                   | 17  | 35,4 | 37             | 36  |
| 26                                                                        | 0,578 | 17                   | 17  | 27,7 | 33             | 33  |
| 27                                                                        | 0,579 | 16                   | 17  | 27,7 | 33             | 33  |
| 28                                                                        | 0,577 | 17                   | 17  | 19,7 | 29             | 29  |
| 29                                                                        | 0,575 | 17                   | 17  | 11,8 | 25             | 25  |
| III. Mitteilung Nekal BXG III Chlorbutadien $\bar{k} = 7,8 \cdot 10^{16}$ |       |                      |     |      |                |     |
| 30                                                                        | 2,437 | 19                   | 19  | 40,5 | 34             | 34  |
| 31                                                                        | 0,898 | 5,4                  | 7,0 | 24,2 | 43             | 40  |
| 32                                                                        | 0,801 | 7,1                  | 6,2 | 49,2 | 47             | 49  |
| 33                                                                        | 0,780 | 6,8                  | 6,1 | 36,4 | 46             | 47  |
| 34                                                                        | 0,778 | 5,6                  | 6,1 | 34,4 | 48             | 47  |

| Nr.                                                                     | e     | $\nu \cdot 10^{-16}$ |      | s    | $r \cdot 10^7$ |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------|------|----------------|-----|
|                                                                         |       | gem                  | ber  |      | gem            | ber |
| 35                                                                      | 0,773 | 5,8                  | 6,0  | 41,4 | 49             | 49  |
| 36                                                                      | 0,772 | 6,4                  | 6,0  | 41,6 | 49             | 50  |
| 37                                                                      | 0,755 | 6,6                  | 5,9  | 36,4 | 46             | 48  |
| 38                                                                      | 0,740 | 6,4                  | 5,8  | 43,8 | 50             | 52  |
| 39                                                                      | 0,687 | 6,2                  | 5,4  | 47,8 | 52             | 54  |
| 40                                                                      | 0,169 | 1,2                  | 1,3  | 25,3 | 71             | 69  |
| 41                                                                      | 0,155 | 0,96                 | 1,2  | 23,0 | 74             | 69  |
| 42                                                                      | 0,082 | 0,54                 | 0,64 | 4,2  | 52             | 49  |
| 43                                                                      | 0,080 | 0,65                 | 0,62 | 7,3  | 49             | 49  |
| 44                                                                      | 0,039 | 0,32                 | 0,31 | 7,1  | 73             | 74  |
| III. Mitteilung Natriumoleat Styrol $\bar{k} = 21 \cdot 10^{16}$        |       |                      |      |      |                |     |
| 49                                                                      | 1,346 | 28                   | 29   | 46,2 | 34             | 33  |
| 50                                                                      | 1,250 | 27                   | 26   | 42,9 | 34             | 34  |
| 51                                                                      | 1,140 | 23                   | 24   | 39,1 | 35             | 34  |
| 52                                                                      | 1,017 | 22                   | 21   | 34,9 | 35             | 34  |
| 53                                                                      | 0,946 | 19                   | 20   | 24,3 | 32             | 31  |
| 54                                                                      | 0,709 | 15                   | 15   | 24,3 | 35             | 34  |
| 48                                                                      | 0,709 | 14                   | 15   | 24,4 | 35             | 34  |
| 55                                                                      | 0,591 | 12                   | 12   | 24,3 | 38             | 36  |
| 56                                                                      | 0,473 | 10                   | 9,8  | 24,3 | 40             | 39  |
| III. Mitteilung Natriumoleat Chlorbutadien $\bar{k} = 11 \cdot 10^{16}$ |       |                      |      |      |                |     |
| 62                                                                      | 0,767 | 7,4                  | 8,5  | 21,5 | 37             | 35  |
| 63                                                                      | 0,553 | 5,1                  | 6,1  | 22,0 | 38             | 36  |
| 64                                                                      | 0,537 | 7,1                  | 5,9  | 27,6 | 39             | 42  |
| 65                                                                      | 0,516 | 5,4                  | 5,7  | 17,2 | 35             | 35  |
| 66                                                                      | 0,510 | 6,4                  | 5,6  | 28,8 | 40             | 42  |
| 67                                                                      | 0,439 | 4,4                  | 4,9  | 20,1 | 41             | 40  |
| 68                                                                      | 0,361 | 3,9                  | 4,0  | 20,3 | 40             | 39  |
| 69                                                                      | 0,300 | 3,7                  | 3,3  | 20,7 | 40             | 42  |

Die Menge der zu polymerisierenden Verbindung, des Monomeren, hat keinen Einfluß auf die Teilchenzahl, sondern nur auf die Teilchengröße. Die Ergebnisse der Mitteilungen I, II und III lassen sich zwanglos deuten durch eine Keimwirkung der Emulgatormizellen.

Aus dem Forschungslaboratorium der AB Svensk Torvförädling, Stockholm (Schweden)

Die Elektroosmose von Torf

Von A. Westlin und O. Theander

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1951)

Einleitung

Die Elektroosmose wurde schon um die Jahrhundertwende von v. Schwerin für die technische Torfentwässerung vorgeschlagen (1—6). Obgleich die technisch-ökonomischen Resultate des industriellen Betriebes katastrophal waren, ist das Problem bis in

die jüngste Zeit immer wieder von neuen Erfindern bearbeitet worden (7). Diese sind wahrscheinlich durch den Erfolg des industriellen Prozesses für elektroosmotische Entwässerung von Tonerde dazu angeregt worden (8, 9). Die grundsätzlichen Kenntnisse über die Elektroosmose bei Torf sind

aber mangelhaft gewesen (1, 5, 10). Daher war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die wichtigsten Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Faktoren, die den Prozeß beeinflussen, und dem Verlauf der Elektroosmose festzustellen, damit die wirtschaftlichen Möglichkeiten eines industriellen Verfahrens richtig beurteilt werden können. Auch wurde angenommen, daß die Elektroosmose wichtige Angaben über die Natur der betreffenden Torfarten geben könnte.

### Experimentelle Methodik

Die bei den Untersuchungen verwendeten Apparate sind in Abb. 1 (App. A) und Abb. 2 (App. B) im Verhältnis 1:8 dargestellt. Die Zelle in App. A bestand aus Glas und wurde für Versuche bei

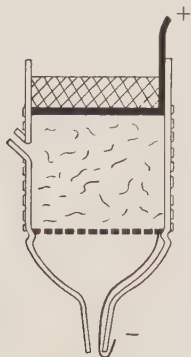


Abb. 1 Apparat A

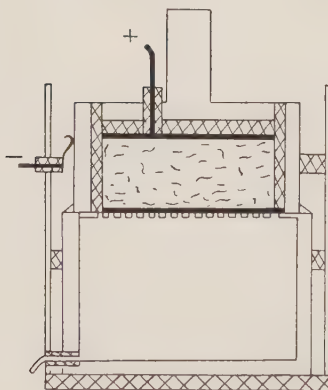


Abb. 2 Apparat B

geringem Druck verwandt. Durch Beschwerung der Isolierplatte mit verschiedenen Gewichten erhielt man die gewünschten Druckveränderungen. Die runden Elektroden bestanden aus Kupfer. Die unterste Elektrode wurde als Anode geschaltet und war mit kleinen Löchern versehen, damit das Wasser leicht abfließen konnte. Für die Erwärmung sorgte ein um die Zelle gewickelter Widerstandsdraht. Ein kleines Rohr, das in der Seitenwand der Zelle eingelassen war, ermöglichte die Einführung eines Thermometers in die Torfmasse.

Bei Apparat A wurde die Entwässerung durch Messung des abgeschiedenen Wassers in einem Meßzylinder bestimmt. Apparat B war als Preßform konstruiert worden, damit er für Versuche bei höheren Drucken verwendet werden konnte. Der Druck wurde von einer hydraulischen Presse erzeugt. Bei Versuchen mit dieser Zelle wurde die Entwässerung durch Wiegen der Probe vor und nach der Elektroosmose festgestellt. Die Anode bestand aus einer Hartbleiplatte, während die Kathode ein Kupfernetz war. Das Kupfernetz war im leitendem Kontakt mit dem Siebboden der Preßform.

Die Stromzufuhr kam von einem Gleichstromnetz mit einer Netzspannung von 220 V. Die Stromstärke wurde mittels in Serie geschalteter Widerstände reguliert. Ein Ampèremeter war in Serie mit der Zelle und ein Voltmeter parallel der Zelle geschaltet. Es wurden jedesmal zwei Parallelversuche durchgeführt, davon der eine mit und der andere ohne Stromzufuhr. Die elektroosmotische Entwässerung wurde als Differenz zwischen totaler Entwässerung und nur durch Druck erfolgter Entwässerung berechnet. In einigen Versuchen wurde der Widerstand dadurch festgestellt, daß während einer sehr kurzen Zeit Wechselstrom durch die Zelle geleitet wurde, wonach wir den Versuch mit Gleichstrom fortsetzten.

### Untersuchte Torfarten

a) Chemische Analysen ergaben folgendes:

Tabelle 1

| Torf Nr. | Gewichtsprozent der Trockensubstanz               |                                                  |         |       |
|----------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------|-------|
|          | Gesamtzucker bei der Hydrolyse (11) (als Glukose) | Bei der Hydrolyse (11) (als löslicher Rückstand) | Bitumen | Asche |
| 1        | 12,5                                              | 72,2                                             | 4,6     | 8,0   |
| 2        | 41,2                                              | 43,7                                             | 5,3     | 1,3   |

b) Biologische Analyse, von Sveriges Geologiska Undersökning (S.G.U.) ausgeführt:

**Torf 1.** Von Store Mosse nahe Sösdala, etwa 0,5 m unter der Oberfläche am Moorrand. Gut zersetzter Laubmoortorf, Verrottungsgrad H 6—7 (nach S.G.U.). Zusammensetzung: Laubholzreste (Zweige, Rinde und Holzstücke von Birke und Erle) und Reste von Gras und Halbgräsern.

**Torf 2.** Von Store Mosse nahe Sösdala, etwa 0,5 m unter der Oberfläche in der Mitte des Moores. Der Hauptbestandteil war Weißmoortorf, Verrottungsgrad H 3 (nach S.G.U.). Die übrigen Bestandteile waren kleine Stücke von gut zersetztem Weißmoortorf, Verrottungsgrad H 8 (nach S.G.U.), sowie Reste von Heidekraut und reichlich Wollgras.

### Die theoretisch geförderte Wassermenge

Die elektroosmotischen Erscheinungen werden gewöhnlicherweise mathematisch durch folgende Gleichung ausgedrückt (13, 14):

$$\xi = \frac{4 \pi \eta}{D} \cdot \frac{M}{E} \cdot \frac{L}{A}, \quad [1]$$

in der die Zeichen folgende Bedeutung haben:

- $\xi$  = das elektrokinetische Potential
- $\eta$  = die Viskosität der Flüssigkeit
- $D$  = die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit
- $M$  = das in der Zeiteinheit elektroosmotisch übergeführte Flüssigkeitsvolumen
- $E$  = das Potentialgefälle
- $L$  = die Länge der osmotischen Zelle
- $A$  = die Fläche, in der die Flüssigkeitsströmung effektiv wirksam ist.

### Der Einfluß der Zellspannung und der Stromstärke

Nach [1] sollte, falls  $\xi$ ,  $D$ ,  $\eta$ ,  $L$  und  $A$  konstant sind,

$$M = k \cdot E \tag{2}$$

sein, wobei  $k$  eine Konstante ist.

Der tatsächliche Zusammenhang von Zellspannung und Entwässerung wird durch folgende Versuche mit Torf Nr. 1 und 2 erläutert.

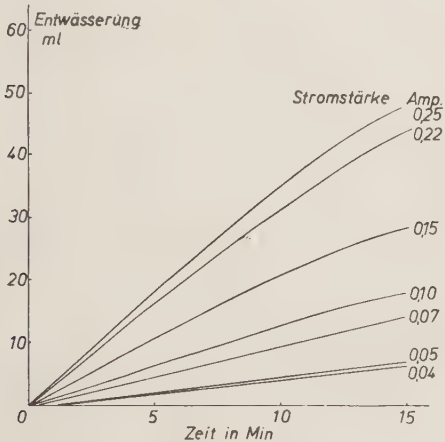


Abb. 3 Entwässerung von Torf 1

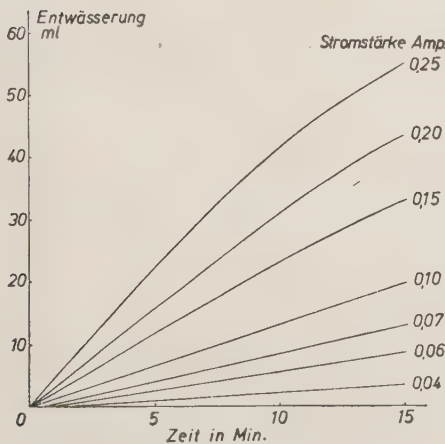


Abb. 4 Entwässerung von Torf 2

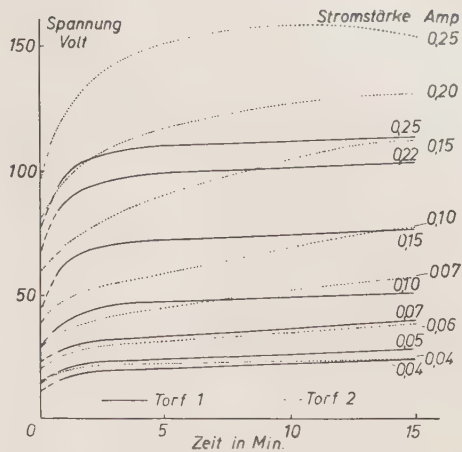


Abb. 5 Zellspannung bei Torf 1 (—) und Torf 2 (...

Die Versuche wurden in Apparat A ausgeführt. Zu jedem Versuch wurden 200 g Torf verwandt, der eine halbe Stunde geknetet worden war. Die Gesamtzeit der Elektroosmose war 15 Minuten und der Druck 0,02 kg/cm<sup>2</sup>. Die Zellspannung und damit auch die Stromstärke wurde mit einem Vorschaltwiderstand reguliert. Die Schichtdicke war etwa 45 mm. Die Ausgangsfeuchtigkeit war 87,9% bei Torf Nr. 1 und 90,7% bei Torf Nr. 2.

Die Abb. 3—5 zeigen die Entwässerung bzw. die Zellspannung als Funktion der

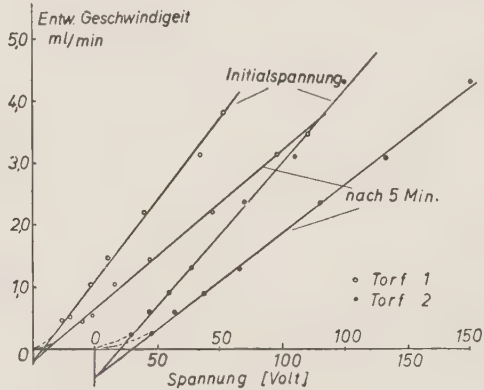


Abb. 6 Entwässerungsgeschwindigkeit als Funktion der Zellspannung bei Torf 1 (○) und Torf 2 (●)

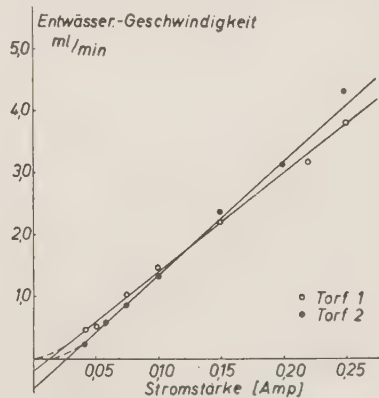


Abb. 7 Entwässerungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke ○ = Torf 1, ● = Torf 2

Zeit bei verschiedenen Stromstärken. Die Abb. 6 zeigt die Entwässerungsgeschwindigkeit als Funktion der Spannung bei Beginn der Versuche, bzw. 5 Minuten später, und Abb. 7 zeigt die Entwässerungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke.

Es stellte sich heraus (Abb. 6), daß der wirkliche Zusammenhang von Zellspannung und Entwässerung durch die Formel [3] ausgedrückt werden kann:

$$M = k(E - E_0) \quad [3]$$

Formel [1] wäre also durch [1b] zu ersetzen:

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \frac{M}{E - E_0} \cdot \frac{L}{A} \quad [1b]$$

Nach der Formel [1] scheint es weiter wahrscheinlich, daß die Entwässerung, falls  $\xi$ ,  $D$  und  $\eta$  konstant sind, der Stromstärke proportional sein sollte, was auch von Briggs behauptet worden ist (1).

$$M = k_1 \cdot I \quad [4]$$

Dieser Annahme wird durch die oben erwähnten Feststellungen, wie sie in den Formeln [3] und [1b] dargestellt sind, nicht widersprochen. [4] bringt weiter die Elektroosmose im Einklang mit dem Faradayschen Gesetz. Die Formel [4] ist nach Wiedemann für Elektroosmose bei gewissen Diaphragmen gültig (15).

Wenn man die Entwässerungsgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke graphisch darstellt, erhält man die Kurven in Abb. 7. Diese können folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$M = k_1(I - I_0) \quad [5]$$

Trotz der Kompliziertheit der Formeln [3] und [5] gegenüber den einfacheren theoretischen Formeln [2] und [4] ist, wie Abb. 8

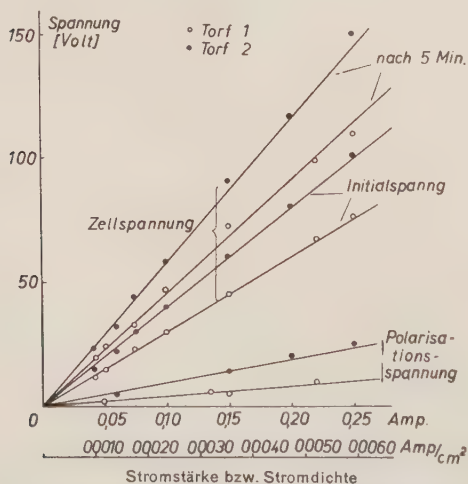


Abb. 8 Zellspannung und Polarisationsspannung als Funktion der Stromstärke (Stromdichte).  $\circ$  = Torf 1,  $\bullet$  = Torf 2

zeigt, die Stromstärke auch hier der Spannung direkt proportional.

$$E = k_2 \cdot I \quad [6]$$

Es kann bewiesen werden, daß, wenn die Formel [1] gültig ist, der Energieverbrauch ( $W$ ) für eine gewisse Entwässerung ( $m$ ) proportional der Spannung und Stromstärke ist.

$$\frac{W}{m} = \frac{1}{k_1 k_2} \cdot E \cdot I \quad [7]$$

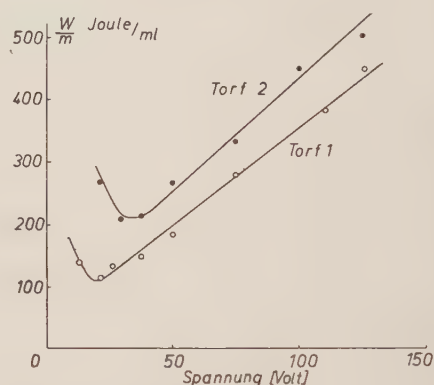


Abb. 9 Das Verhältnis des Energieverbrauches zur Entwässerung als Funktion der Zellspannung

Die tatsächlichen Verhältnisse werden in Abb. 9 dargestellt. Danach erhöht sich oberhalb einer gewissen, kleinen Spannung, bzw. Stromstärke, der Energieverbrauch pro ml direkt proportional der Spannung.

Die oben beschriebenen Regeln sind, nach umfangreichen Versuchen zu urteilen, allgemein gültig, auch wenn der Torf mit Chemikalien versetzt worden ist, oder wenn die Elektroosmose unter Druck vorgenommen wird. Die Werte der Konstanten jedoch sind natürlicherweise veränderlich.

Aus einem Vergleich der Abb. 6 u. 7 geht hervor, daß für eine gewisse Torfart die O-Werte der Abszisse etwa gleich sind, wenn die Entwässerung als Funktion der Zellspannung und der Stromstärke dargestellt wird. Es ist auch leicht einzusehen, daß dies so sein muß:

$$M = k(E - E_0) \quad [3]$$

$$M = k_1(I - I_0) \quad [5]$$

$$E = k_2 I \quad [6]$$

Wenn  $I = 0$  ist  $E = 0 \dots$

$$k \cdot E_0 = k_1 \cdot I_0 \quad [8]$$

### Einfluß der Stromdichte

In Abb. 7 haben wir die Stromstärke als unabhängige Veränderliche behandelt. Da die Zellfläche in diesem Falle konstant war, hat sich die Stromdichte proportional der

Stromstärke verändert, und es ist daher möglich, auch die Stromdichte als unabhängige Veränderliche zu betrachten. Aus Abb. 6 u. 7 geht hervor, daß für niedrige Zellspannungen und Stromstärken die Entwässerung sehr gering ist, um schließlich einen bestimmten gleichmäßigen Anwachs zu erreichen. Es ist daher einleuchtend, daß die Hauptursache für die niedrigen Entwässerungswerte die niedrige Stromdichte ist. Die wirkliche Bedeutung der Konstanten  $E_0$  und  $I_0$  in den Gl. [3] und [5] dürfte also die sein, daß Spannungen oder Stromstärken in Höhe dieser Konstanten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, wie Preßdruck und Zerkleinerungsgrad, ausreichen, um die Stromdichte den hypothetischen Wert  $I_0/A_z$  ( $A_z$  = die Zellfläche) annehmen zu lassen. Die schlechten Entwässerungsergebnisse für geringere Stromdichten als  $0,0004 \text{ Amp/cm}^2$  für Torf 1 und  $0,0007 \text{ Amp/cm}^2$  für Torf 2 dürften durch die Resorption der Torfmasse verursacht worden sein. Der größte  $I_0$ -Wert wurde bei dem poröseren Torf 2 festgestellt. Bei hohen Stromdichten ist bis etwa  $0,010 \text{ A/cm}^2$  kein Abweichen von den Formeln [3] und [5] beobachtet worden. Bei noch höheren Stromdichten dagegen traten, u. a. wegen der Temperatursteigerung, Störungen ein.

Die Zellspannung ist nach Abb. 8 der Stromstärke und damit auch der Stromdichte proportional. Dieses bedeutet, daß die Zersetzungsspannung nicht meßbar ist, und daß die Polarisationsspannung proportional der Stromdichte ist. Die Polarisationsspannung ist als der Unterschied zwischen der totalen Zellspannung und der mit Hilfe des Wechselstroms bestimmten Spannung errechnet worden. Die errechneten Werte sind in Abbild. 8 dargestellt.

### Einfluß der Zelldimensionen

Nach den Formeln [1] oder [1b] ist, wenn alle Veränderlichen in diesen Formeln außer  $A$  und  $L$  konstant sind,

$$M = k_3 \cdot \frac{A}{L}, \quad [9]$$

und nach der Formel [5] ist  $M$  als eine Funktion der Stromstärke, aber von  $L$  und  $A$  unabhängig, ausgedrückt:

$$M = k_1 (I - I_0). \quad [5]$$

Diese Formeln stimmen überein, und zwar deshalb, weil  $I$  bei konstanter Spannung mit  $A/L$  veränderlich ist, ganz wie es nach den allgemeinen Gesetzen über den elektrischen Strom zu erwarten ist. Es ist außerdem einleuchtend, daß  $A/L$  die Stromdichte

beeinflusst und damit nach oben gesagtem die Konstanten  $E_0$  und  $I_0$  in den Formeln [3] und [5]. Die Frage, welchen Einfluß die Größen  $A$  und  $L$  außerdem noch haben, wird anschließend behandelt.

Die Proportionalität von  $M$  und  $A$  bei konstanter Spannung ist durch Versuche bewiesen worden. Wiedemann (15) hat weiter für gewisse Materialien bewiesen, daß bei konstanter Stromstärke  $M$  unabhängig von der Länge und Fläche ist.

Der Einfluß von  $L$  wurde durch Versuche in Zelle A beleuchtet. Verschiedene  $L$ -Werte erhielten wir dadurch, daß verschiedene Torfmengen aufgewogen wurden. Die Ausgangsfeuchtigkeit war 87,9% bei Torf 1 und 90,7% bei Torf 2. Die Stromstärke war in sämtlichen Fällen  $0,15 \text{ A}$  und der Druck  $0,02 \text{ kg/cm}^2$ . Der Torf war eine halbe Stunde geknetet worden.

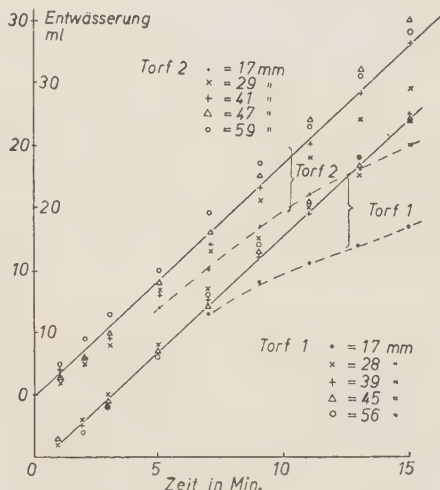


Abb. 10 Entwässerung als Funktion der Zeit bei Torf 1 und 2. Verschiedene Schichtdichten

Die Entwässerung als Funktion der Zeit bei verschiedenen Schichtdichten ist in Abbild. 10 dargestellt. Die Schichtdichten wurden bei Beendigung der Versuche gemessen. Die Entwässerung ist ziemlich unabhängig von der Schichtdichte, was also bedeutet, daß  $I_0$  von  $L$  unabhängig ist. Bei den geringsten Schichtdichten trat nach einer gewissen Zeit eine erhebliche Verminderung der Entwässerungsgeschwindigkeit auf, die von der Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes herrühren dürfte.

Die Abb. 11 und 12 zeigen die Zellspannung und die Polarisationsspannung als Funktion der Schichtdichte nach verschiedenen Versuchszeiten. Es geht daraus hervor, daß die Polarisationsspannung von den Schichtdichten in den hier zur Verwendung gelangten Größen unabhängig ist.

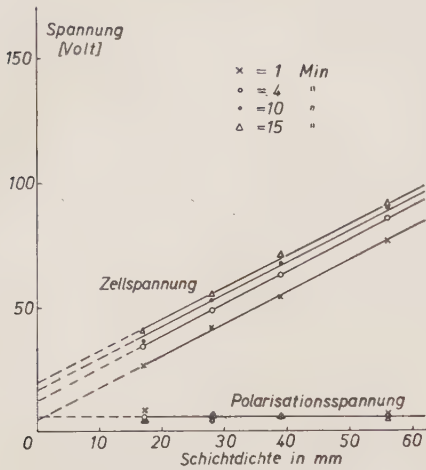


Abb. 11 Zellspannung und Polarisationsspannung als Funktion der Schichtdicke bei Torf 1

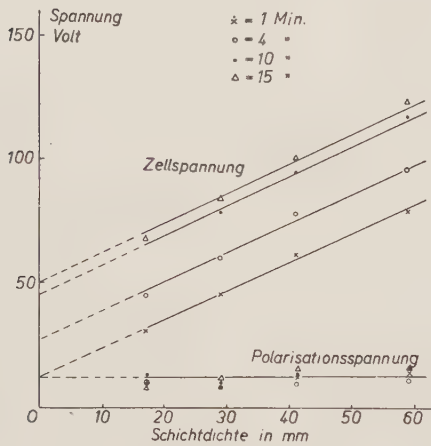


Abb. 12 Zellspannung und Polarisationsspannung als Funktion der Schichtdicke bei Torf 2

Nach dem oben Erwähnten ist es klar, daß die Oberfläche der Zelle bei konstanter Stromdichte und Schichtdicke ziemlich ohne Einfluß auf den spezifischen Energiebedarf ist. Die Schichtdicke dagegen beeinflusst bei konstanter Stromdichte und Zellfläche den Energieaufwand nach folgender Formel:

$$\frac{W}{m} = k_4 \cdot L + W_0. \quad [10]$$

Ein Versuch, wie der oben beschriebene, wurde auch mit Torf Nr. 1 mit ziemlich niedrigem Wassergehalt (79,2%) ausgeführt. Die Stromstärke war bei diesem Versuch 0,3 A und der Druck 0,09 kg/cm<sup>2</sup>. Die Entwässerung als Funktion der Zeit konnte anfangs etwa durch die Linien in der Abb. 10 ausgedrückt werden. Abb. 13 zeigt die Änderung der Spannung, die in diesem Versuch zum Konstanthalten der Stromstärke notwendig war. Es geht daraus hervor, daß

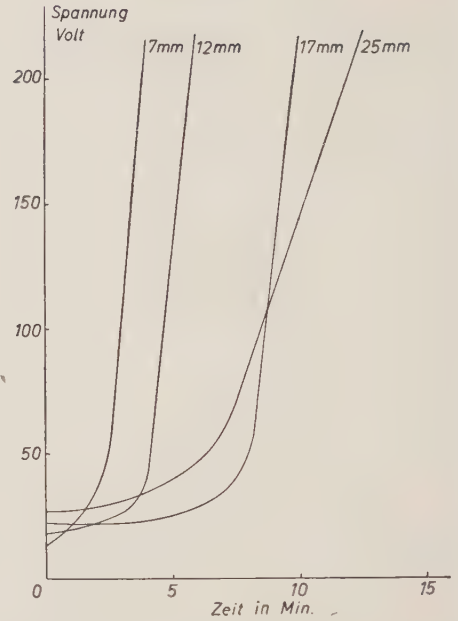


Abb. 13 Zellspannung als Funktion der Zeit bei ziemlich trockenem Torf 1 unter niedrigem Druck

sich, je dünner die Schichtdicke ist, desto schneller eine isolierende Schicht bildet, die eine Spannungssteigerung zur Folge hat.

Der Einfluß der Schichtdicke wurde auch bei einem Druck von 20 kg/cm<sup>2</sup> untersucht.

Diese Versuche wurden in Zelle B ausgeführt. Die Stromstärke war 0,3 A und die Behandlungszeit 20 Min. Die Anfangsfeuchtigkeit des Torfes war für den nicht defibrierten Torf Nr. 1\*) 86,7%, für den nicht defibrierten Torf Nr. 2 83,0% und für den zweimal im Fleischwolf defibrierten Torf Nr. 2 82,3%.

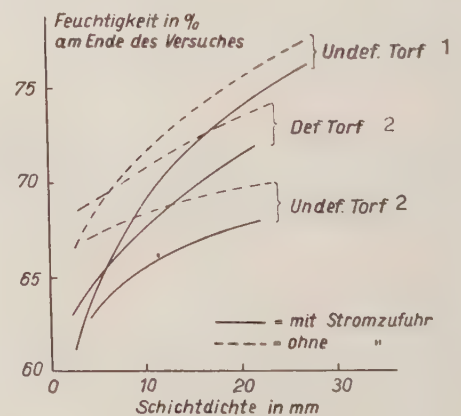


Abb. 14 Einfluß der Schichtdicke bei hohen Drucken

\*) Versuche mit defibriertem Torf Nr. 1 ergaben nahezu die gleichen Ergebnisse wie die mit nicht defibriertem Torf, weil dieser Torf schon in unbehandeltem Zustande bedeutend mehr dispergiert ist als Torf Nr. 2.

Abb. 14 zeigt den Wassergehalt nach den Versuchen mit und ohne Stromzufuhr. Die Spannung während der Versuche war schwach und etwa geradlinig ansteigend, wie die folgende Tabelle andeutet:

Tabelle 2

|                  | Endschicht-<br>dicke<br>mm | Initial-<br>spannung<br>Volt | End-<br>spannung<br>Volt |
|------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Nicht defibriert | 3                          | 9                            | 15                       |
| Nr. 1            | 5                          | 13                           | 18                       |
|                  | 10                         | 24                           | 29                       |
|                  | 17                         | 34                           | 39                       |
|                  | 26                         | 40                           | 47                       |
| Nicht defibriert | 5                          | 13                           | 21                       |
| Nr. 2            | 7                          | 19                           | 29                       |
|                  | 14                         | 28                           | 41                       |
|                  | 21                         | 40                           | 53                       |
| Defibriert       | 3                          | 8                            | 15                       |
| Nr. 2            | 6                          | 10                           | 16                       |
|                  | 13                         | 19                           | 29                       |
|                  | 20                         | 26                           | 40                       |

Die Entwässerung ist hier, scheinbar im Gegensatz zu den früher behandelten Versuchen bei geringerem Druck, von der Schichtdicke abhängig. Dies liegt daran, daß die Elektroosmose bei dünneren Schichten bei einem höheren Trockensubstanzgehalt der Torfmasse stattfindet. Wenn die Initialspannung bis auf die Schichtdicke Null extrapoliert wird, erhält man Polarisationsspannungen von derselben Größe wie bei den Versuchen mit niedrigerem Druck.

## Einfluß der Zeit

Der prinzipielle Verlauf periodischer Elektroosmose bei konstanter Stromstärke ist in Abb. 15 dargestellt. Die Entwässerung ist nach einer Initialzeit etwa der Zeit proportional, aber schwach abfallend. Die Initialzeit dürfte zur Sättigung des Kathodenraums mit Wasser nötig sein. Das Abnehmen der Entwässerungsgeschwindigkeit bei längeren Versuchszeiten hängt wahrscheinlich mit dem erhöhten Trockensubstanzgehalt zusammen.

Die Zellspannung wächst anfangs schnell an, was wir auf eine an der Anode ausgebildete, trockene Schicht zurückführen wollen. Sie ist dann eine längere Zeit nahezu konstant, um schließlich stark anzusteigen.

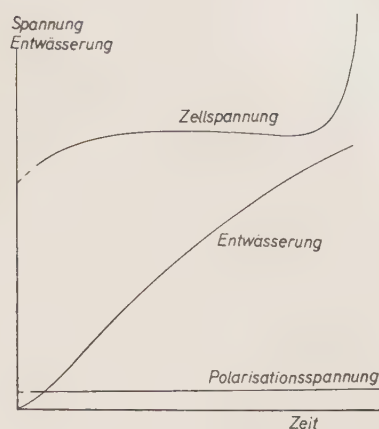


Abb. 15 Der prinzipielle Verlauf periodischer Elektroosmose

Diese Spannungssteigerung hat nichts mit dem augenblicklichen mittleren Trockensubstanzgehalt in der ganzen Zelle zu tun, sondern ist eine Funktion des Anfangstrockensubstanzgehaltes, der Versuchsdauer und des Versuchsdruckes und ist somit auch von Veränderungen in dem Kathodenraum verursacht. Die Polarisationsspannung, gemessen nach der Beschreibung unter „Experimentelle Methodik“, ist annähernd konstant.

## Einfluß des Preßdruckes

Den Einfluß des Preßdruckes haben wir bereits im Zusammenhang mit der Bedeutung der Zelldimensionen erörtert. Dieser Einfluß geht weiter aus einem Vergleich der Abb. 16 hervor. Der Preßdruck hat größere Bedeutung bei Elektroosmose von einem Torf, der weniger defibriert worden ist.

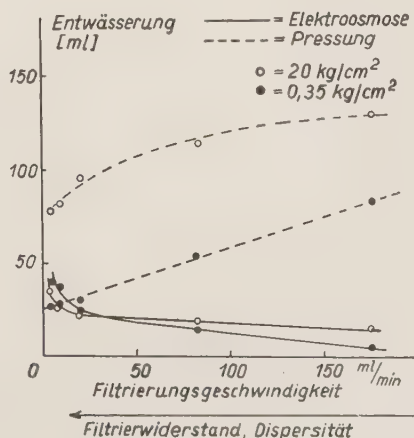


Abb. 16 Einfluß der Dispersität auf die Entwässerung. Parameter: Preßdruck kg/cm²

Bei höheren Drucken findet eine mechanische Entwässerung statt, und deswegen geschieht die elektroosmotische Entwässerung bei höherem Trockensubstanzgehalt, was bei derselben Stromstärke eine niedrigere Entwässerungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Trotz des höheren Trockensubstanzgehaltes wird die für das Aufrechterhalten einer gewissen Stromstärke notwendige Spannung niedriger, was wir dadurch erklären, daß bei höheren Drucken die Porosität geringer und der Kontakt besser ist.

Weiterhin wird die Spannung dadurch niedrig gehalten, daß Wasser gegen die Anode gepreßt wird, was die Bildung einer trockenen Schicht verhindert. Diese Wasserverschiebung infolge der Pressung stört gegebenenfalls die Elektroosmose. Ein hoher Druck kann vielleicht einen größeren hydrodynamischen Widerstand gegen die Wasserbewegung verursachen.

### Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur wurde durch Versuche in Apparat A untersucht. Es wurden die Torfarten 1 und 2 verwendet. Die Stromstärke, 0.15 A, und die Stromdichte, 0,0036 A/cm<sup>2</sup>, wurden konstant gehalten. Unter diesen Umständen zeigte es sich, daß die Entwässerungsgeschwindigkeit kaum von der Temperatur abhängig war, während die nötige Spannung bei höheren Temperaturen niedriger war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angeführt und stehen etwa in Übereinstimmung mit der Auffassung von Briggs (1). Die Bedeutung der Temperatur dürfte hauptsächlich ihre Einwirkung auf die Viskosität des Wassers sein.

Folgende Data gelten nach 5 Min. Elektroosmose:

Tabelle 3

|        | Temp.<br>°C | Spannung<br>Volt |
|--------|-------------|------------------|
| Torf 1 | 18          | 72               |
|        | 22          | 53               |
|        | 52          | 38               |
|        | 66          | 27               |
|        | 73          | 25               |
| Torf 2 | 18          | 90               |
|        | 59          | 46               |
|        | 71          | 32               |

### Einfluß der Torfart

#### a) Der Wassergehalt des Torfes

Der Wassergehalt des Torfes hat einen großen Einfluß auf den Verlauf der Elektroosmose (7, 10). Dieses Problem wird durch die oben behandelten und in Abb. 3, 4, 13 und 15 illustrierten Versuche, erläutert. Siehe unten (e).

Es zeigte sich, daß nach einer Anfangsperiode die Entwässerungsgeschwindigkeit mit steigender Entwässerung, d. h. mit steigendem Trockensubstanzgehalt der Torfmasse, sinkt. Der Energiebedarf für die Entwässerung steigt während des ganzen Prozesses, anfangs langsam, aber nach Abscheidung einer gewissen Menge von Wasser sehr schnell. Diese Steigerung ist wahrscheinlich zum großen Teil durch das Isolationsvermögen des Torfes verursacht, der sich in ziemlich trockener Form an der Anode ansammelt. Dieser Torf kann bis mehr als 50% Trockensubstanz enthalten, wenn die Elektroosmose lange genug fortgesetzt wird. Diese Erscheinung ist eine natürliche Folge der Wasserbewegung während der Elektroosmose, dürfte aber auch zum Teil durch elektrophoretische Überführung von Torfpartikeln nach der Anode verursacht sein.

Wenn wir auch die nach diesen Versuchen mit steigendem Trockensubstanzgehalt sich verschlechternden Ergebnisse der Elektroosmose hauptsächlich auf die Verhältnisse in der trockenen Schicht an der Anode zurückführen wollen, ist es doch verständlich, daß die erwähnten Verhältnisse auf die Wirkung des erhöhten Trockensubstanzgehaltes zurückzuführen sind.

Was oben behauptet worden ist, wird weiter von Abb. 14 gestützt. Es konnte bei den dort beschriebenen Versuchen bei hohem Druck keine sehr trockene Schicht an der Anode beobachtet werden, was auf die Wasserbewegung durch Pressung und die gehemmte Beweglichkeit der Torfpartikel zurückzuführen sein dürfte. Daß keine trockene Schicht entstand, geht daraus hervor, daß die Spannung fast konstant oder langsam anwachsend war und die Entwässerungsgeschwindigkeit langsam und etwa geradlinig abfallend. Auch hier haben jedoch die Entwässerungsgeschwindigkeit bei höheren Trockensubstanzgehalten und der Energieverbrauch zugenommen.

Die geringere Entwässerungsgeschwindigkeit und der höhere Energieverbrauch bei höheren Trockensubstanzgehalten läßt sich

auf mehrere Weisen erklären. Wenn Wasser abfließt, wird natürlich bei geringem Druck der luftgefüllte Raum größer, weil der geringe Preßdruck die Torfmasse nicht komprimieren kann. Der Widerstand steigt dann und damit auch der Energieverbrauch. Bei höheren Drucken wird zwar die Torfmasse komprimiert, der Bruchteil von leitender Flüssigkeit vermindert sich aber nichtsdestoweniger mit steigendem Trockensubstanzgehalt. Siehe unten (e). Außerdem ist ja das Wasser nicht nur elektrostatisch, sondern auch durch andere Kräfte, z. B. Solvation, an den Torf gebunden. Das Wasser, das später abfließt, ist wahrscheinlich von diesen Kräften stärker gebunden und wird unter Aufwand größerer Energiemengen bewegt. Man kann sich auch vorstellen, daß bei höheren Trockensubstanzgehalten das Wasser sich in einem Medium mit höherer Viskosität bewegen muß infolge der in solchen Fällen größeren Bedeutung des Quellens der Torfmasse.

b)  $p_H$  des Torfes

Es wurden von Torf Nr. 1 und 2, die zuerst eine halbe Stunde geknetet wurden, eine Anzahl von Proben mit 86,3% bzw. 90,7% Wasser in Apparat A 15 Min. entwässert. Die Torfmasse wurde vor der Entwässerung durch Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge auf den gewünschten  $p_H$ -Wert gebracht. Die Messung des  $p_H$ -Wertes der Torfmasse war schwierig, was einige Ungenauigkeiten in den erhaltenen Resultaten verursacht haben kann. Im allgemeinen dürfte der  $p_H$ -Wert mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  Einheiten gemessen worden sein. Der Preßdruck bei der Elektroosmose war 0,02 kg/cm<sup>2</sup>. Zu jedem Versuch wurden 200 g Torf verwendet, die eine anfängliche Schichtdicke von 45 mm ergaben. Die Stromstärke war in allen Versuchen 0,15 A. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 17 und 18 dargestellt.

Die Spannung hat ein Maximum bei dem natürlichen  $p_H$  des Torfes, die Entwässe-

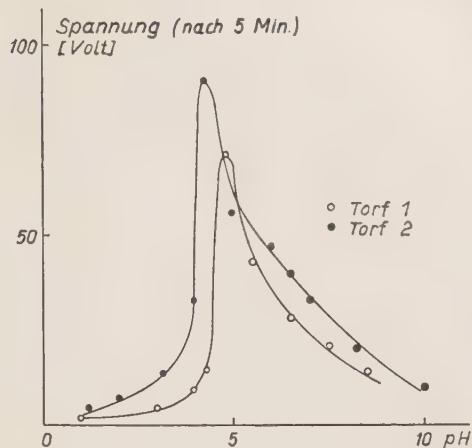


Abb. 18 Einfluß des  $p_H$  auf die Entwässerungsgeschwindigkeit

rungsgeschwindigkeit jedoch hat ein Maximum bei einem kleinen Zusatz von Alkali, was aus theoretischen Gründen zu erwarten war und praktisch schon von v. Schwerin gefunden worden ist (1).

Für gewisse  $p_H$ -Werte haben wir die Mittelwerte des elektrokinetischen Potentials während des Versuches nach der Formel [1] berechnet. Die Werte werden in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

| $p_H$ $\xi$ (mV) |      | $p_H$ $\xi$ (mV) |     |
|------------------|------|------------------|-----|
| Torf 1           |      | Torf 2           |     |
| 1,0              | 0,0  | 1,2              | 0,0 |
| 3,0              | 5,2  | 2,0              | 1,1 |
| 4,0              | 7,0  | 3,2              | 1,9 |
| 4,3              | 7,7  | 4,0              | 3,7 |
| 4,8*             | 5,3  | 4,3*             | 5,7 |
| 5,5              | 12,5 | 5,0              | 7,1 |
| 6,5              | 8,5  | 6,0              | 5,4 |
| 7,5              | 3,8  | 6,5              | 5,1 |
| 8,5              | 0,6  | 7,0              | 4,8 |
|                  |      | 8,2              | 3,3 |
|                  |      | 10,0             | 2,5 |

\* Das natürliche  $p_H$  des Torfes

c) Der Aschengehalt des Torfes

Die Bedeutung des Aschengehaltes beim Torf ist von Marinesco (10) betont worden. Es ist theoretisch bekannt, daß kleine Elektrolytmengen für die Elektroosmose vorteilhaft sein können (8). Mehrere Patentschriften (1) beschreiben verbesserte Ergebnisse der Elektroosmose nach Zusatz von Elektrolyten. Wir haben dieses nur in den Fällen bestäti-

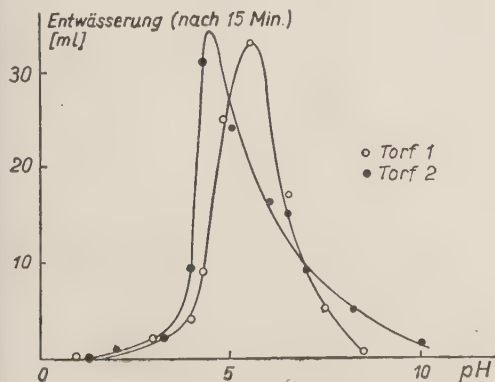


Abb. 17 Einfluß des  $p_H$  auf die Zellspannung

gen können, in denen es sich um alkalische Elektrolyten, z. B. Natriumsilikat, handelte, und wollen den verbessernden Einfluß in diesem Falle der Veränderung des  $p_H$  zuschreiben. Es ist verständlich, daß andere Elektrolyten keine Verbesserung hervorrufen, weil die Ionenstärke im Torfwasser schon ziemlich groß ist.

Versuche wurden auch mit Torfproben ausgeführt, in welchen Asche von den jeweiligen Torfarten eingeknetet worden war. 200 g Torf wurde während 15 Min. in Apparat A behandelt. Die Stromstärke war 0,15 A und der Druck 0,02 kg/cm<sup>2</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5

| Torf                 | Aschengehalt<br>% auf Trocken-<br>substanz | Spannung nach<br>5 Min. (Volt) | Totale Ent-<br>wässerung (ml) |
|----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Nr. 1, ursprüngliche | 8,0                                        | 72                             | 28                            |
| Feuchtigkeit 88,0%   | 15,8                                       | 16                             | 7                             |
| Nr. 2, ursprüngliche | 1,3                                        | 90                             | 33                            |
| Feuchtigkeit 90,6%   | 8,6                                        | 31                             | 8                             |
|                      | 14,8                                       | 17                             | 4                             |

Es ist klar, daß der Zusatz von Asche, die in diesem Falle ziemlich stark alkalisch war, einen großen Einfluß auf den Energiebedarf und die Entwässerungsgeschwindigkeit ausgeübt hat.

#### d) Die Dispersität des Torfes

Der Einfluß der Dispersität wurde dadurch untersucht, daß einige Proben von Torf Nr. 2\*), (jede 200 g), die zu verschiedenen Dispersitätsgraden vermahlen und geknetet wurden, durch Elektrosmose 20 Min. bei zwei verschiedenen Preßdrücken (20 und 0,35 kg/cm<sup>2</sup>), entwässert wurden. Die Ausgangsfeuchtigkeit der Torfproben war 89,8%. Alle Versuche sind in Apparat B ausgeführt worden. Die Stromstärke war 0,3 A. Die Resultate wurden schon in Abb. 16 gezeigt. Als Abszisse ist hier ein Maß des Filterwiderstandes der Torfprobe in wäßriger Suspension verwendet worden. Die verschiedenen Mahlgrade wurden durch ein- bzw. dreimaliges Mahlen im Fleischwolf und weiter durch ein- bzw. dreistündiges Kneten erhalten. Ein Versuch mit unzerkleinertem Torf wurde auch vorgenommen.

Es zeigt sich, daß bei hohem Druck der Dispersitätsgrad nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf den Verlauf der Elektrosmose ausübt, während bei niedrigem

Druck eine Feinverteilung des Torfes für die elektroosmotische Entwässerung günstiger ist. Die Untersuchungen über die Bedeutung des Druckes bestätigen dieses.

Die Schichtdicke nach der Entwässerung war bei hohem Druck etwa 10 mm und bei dem niedrigen Druck etwa 18 mm. Die Spannung war durchschnittlich etwa 40 V bei den Versuchen mit hohem Druck und etwa 70 V bei niedrigem Druck.

#### e) Die Porosität des Torfes

Es ist offensichtlich, daß nach der Formel [1] die übergeführte Flüssigkeitsmenge von dem Volumenanteil des für Flüssigkeitsströmung nicht zugänglichen Raumes abhängig ist. Die quantitativen Verhältnisse in dem praktisch wichtigen Falle, wo die Torfmenge und Zellfläche gegeben sind, werden durch folgende Überlegungen erklärt.

Bezeichnungen:

N = für Flüssigkeitsströmung nicht zugänglicher Raum in Volumenanteilen.

Indices 0, 1, 2, 3 ... n für N=0, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> ... N<sub>n</sub>.

Es kann bewiesen werden, daß folgender Zusammenhang gilt:

$$\frac{M_n}{E_n} = k(1 - N_n)^2, \quad [11]$$

Der für Strömung nicht zugängliche Volumenanteil kann aus gasförmigen oder festen Stoffen bestehen. Der feste Stoff kann bei Quellung Flüssigkeit enthalten (16). Es ist also:

$$N_n = P_n + T_n \quad [12]$$

wo P<sub>n</sub> die Porosität des gasenthaltenden Stoffes in Volumenanteilen und T<sub>n</sub> den Volumenanteil des ganzen Stoffes an Trockensubstanz bedeuten. T<sub>n</sub> kann aber, wenn von der Quellung abgesehen wird, mit dem Trockensubstanzgehalt des Stoffes (t Gewichtsanteilen) und mit der Dichte der Trockensubstanz (d<sub>T</sub>) und der Flüssigkeit (d<sub>F</sub>) in Verbindung gebracht werden.

$$T_n = \frac{1}{\frac{d_T}{d_F} \left( \frac{1}{t} - 1 \right) + 1} \cdot (1 - P_n). \quad [13]$$

Weil M<sub>n</sub>/E<sub>n</sub> nach den obigen Formeln mit der gegebenen Reservation für verschiedene P-Werte bis auf P=0 korrigiert werden kann, ist natürlicherweise eine Korrektur bis T=0 eine Abstraktion, die aber nichtsdestoweniger einleuchtend sein kann.

\*) Siehe Fußnote auf Seite 158.

Die Gültigkeit der Gleichungen [1], [1b] und [11] muß bezweifelt werden, weil der nicht flüssigkeitsführende Volumenanteil nicht nur eine Verminderung der effektiven Strömungsfläche hervorrufen muß, sondern auch Störungen in den Strömungswegen mitbringen dürfte. Versuche haben gezeigt, daß die Porosität bei niedrigen Werten etwa nach der Formel [11] auf die elektroosmotische Entwässerung einwirkt, während die Einwirkung bei großer Porosität stärker als nach [10] ist.

Der Trockensubstanzgehalt hat bei niedrigen Werten keinen großen Einfluß auf die Entwässerungsgeschwindigkeit. Von einem Trockensubstanzgehalt von etwa 70 Gewichtsprozent aber erniedrigt eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes die Entwässerungsgeschwindigkeit stärker, als nach den Formeln [11], [12] und [13] zu erwarten wäre. Dies bedeutet, daß die Einwirkung des für Strömung nicht zugänglichen Volumenanteiles wahrscheinlich größer ist, als nach [9] anzunehmen wäre, und daß [1] wahrscheinlich, um allgemeine Gültigkeit zu erhalten, durch einen Korrektions-term ergänzt werden muß, der den scheinbaren Einfluß von  $N$  auf  $\xi$  ausschaltet.

### Zusammenfassung

Die verschiedenen Faktoren, welche die Entwässerungsgeschwindigkeit und den Energiebedarf bei Elektroosmose von Torf beeinflussen, sind an zwei typischen schwedischen Torfarten untersucht worden.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit steigt nach einer gewissen geringen Stromdichte etwa geradlinig mit der Zellspannung und der Stromstärke an. Die zur Erzeugung einer gewissen Stromdichte notwendige Zellspannung ist eine geradlinige Funktion der Schichtdichte. Die dabei bis zur Schichtdichte Null extrapolierte Spannung wird als Polarisations-spannung angesehen. Diese Spannung ist der Stromdichte proportional.

Bei periodischer Elektroosmose bildet sich allmählich eine trockene Schicht an der Anode, was eine große Widerstandserhöhung zur Folge hat. Der Widerstand kann dadurch herabgesetzt werden, daß man die Torfmasse unter Druck setzt.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit steigt mit erhöhter Temperatur. Sie ist ferner sehr von dem  $p_H$  des Torfes abhängig. Ein kleiner Zusatz von

Alkali hatte bei den untersuchten Torfarten einen günstigen Einfluß auf den Energieverbrauch für die Entwässerung. Eine erhöhte Zerkleinerung des Torfes steigert auch die Entwässerungsgeschwindigkeit, was aber nur bei niedrigen Drucken deutlich zu ersehen ist. Die Porosität des Torfes setzt die Entwässerungsgeschwindigkeit herab, was formelmäßig beschrieben wurde. Die Ergebnisse deuten an, daß die Verschiedenheiten der organischen Substanz der zwei untersuchten Torfarten von keiner ausschlaggebenden Bedeutung für die Elektroosmose ist. Dagegen sind das  $p_H$  und die physikalische Struktur des Torfes, insbesondere die Porosität, von großer Bedeutung.

Die Verfasser sprechen hiermit der Leitung der AB Svensk Torvförädling ihren Dank für die Erlaubnis aus, diesen Aufsatz veröffentlichen zu dürfen. Wir danken auch Frau Eva Collin und Herrn Sigvard Eriksson für ihre wertvolle experimentelle Mithilfe.

### Literaturverzeichnis

- 1) Briggs, T. R., Electrical endosmose. II. Industrial applications. Second rep. Coll. Chem. Dept. Scient. Ind. Res. (London 1919).
- 2) Bartel, F., Torfkraft (Berlin 1913).
- 3) Schönfelt, N., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 744 (1932).
- 4) Hoering, P., Moornutzung und Torfverwertung (Berlin 1915).
- 5) Foerster, F., Elektrochemie wäßriger Lösungen (Leipzig 1915).
- 6) Keppeler, G., Brennstoff-Chemie **3**, 266 (1922).
- 7) Schwed. Pat. 120713, 124923.
- 8) Creighton, H. J. und W. Koehler, Electrochemistry. **1** (New York 1947).
- 9) Casagrande, L., The application of electro-osmosis to practical problems in foundations and earthworks. Dept. Scient. Ind. Res. (London 1947).
- 10) Marinesco, N., zit. n. F. de Nouvion, L'exploitation des tourbières (Paris 1944).
- 11) Souci, S. W., Die Chemie des Moores (Stuttgart 1938).
- 12) Sveriges Geologiska Undersökning: Skrifter in Ser. D, z.B. No. 32, 33 (Stockholm 1923).
- 13) Freundlich, H., Kapillarchemie **1** (Leipzig 1930).
- 14) Johnson, P. und A. E. Alexander, Colloid Science (Oxford 1949).
- 15) Wiedemann, G., Pogg. Ann. **87**, 321 (1852); **99**, 177 (1856).
- 16) Bikerman, I. I., Surface chemistry for industrial research (New York 1948).

## Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die **Priorität**. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der **deutlich** (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

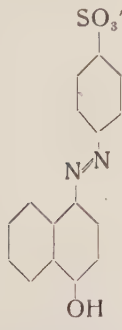
Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

### Wasserstoffbrückenbindung und elektrographische\*) Isomerentrennung

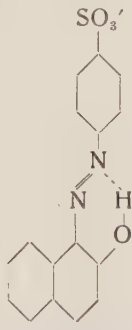
Von H. Hoyer

(Eingegangen am 2. Mai 1951)

Homöopolare Isomere, die sich durch die Anzahl ihrer innermolekularen Wasserstoffbrücken unterscheiden, lassen sich aus Kohlenwasserstofflösungen an Adsorbentien voneinander trennen, deren Oberflächen Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatome enthalten<sup>1</sup>). Auf isomere Ionen, die sich in gleicher Weise unterscheiden, läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden. Hier hat die elektrographische oder eine verwandte Methode<sup>2</sup>) Aussicht auf Erfolg, denn die Dissoziationskonstanten der OH-Gruppen isomerer Verbindungen hängen davon ab, ob diese OH-Gruppen an innermolekularen Wasserstoffbrücken teilnehmen oder nicht<sup>3</sup>). Die Möglichkeit solcher elektrographischer Isomerentrennung läßt sich an folgenden Ionen zeigen:



I  
Ion des  $\alpha$ -Naphtholorange  
(Umschlagsgebiet<sup>4</sup>):  
 $p_H$  7,4 – 8,8;  $p_K$  8,27)



II  
Ion des  $\beta$ -Naphtholorange  
(Umschlagsgebiet:  $p_H > 12,4$ )

Sowohl diese einfach geladenen Anionen wie auch die doppelt geladenen, die bei der Phenolatbildung entstehen, sind farbig, und zwar sind die Ladungswechsel mit Farbumschlägen verknüpft. So kann man erkennen, daß z. B. bei  $p_H$  10,5, wie es bei der elektrographischen Analyse durch Pufferung eingehalten wurde, die Verbindung I in der Hydroxylgruppe ionisiert ist, daß dagegen das Gleichgewicht zwischen einfach und doppelt ionisierter Form des  $\beta$ -Naphtholorange bei diesem  $p_H$  praktisch vollständig auf der Seite des einfach geladenen Ions liegt. Wie auf Grund der Kenntnis der Beweglichkeiten verschiedenwertiger Ionen<sup>5</sup>) zu erwarten wanderte unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in einer Anordnung nach Grassmann<sup>6</sup>)  $\alpha$ -Naphtholorange (bläulich-rote Ionen-

farbe) weiter als  $\beta$ -Naphtholorange (rötlich-gelbe Ionenfarbe). Die beiden Stoffe trennten sich unter Ausbildung einer leeren Zone (Papier: Schleicher und Schüll Nr. 602h; 10,1 V/cm;  $I = 0,005$ – $0,008$  Amp.; Versuchsdauer 1 Std.).

Adsorptionen im Papier beeinflussten das beschriebene Experiment nur in geringem Maße, wie durch papierchromatographische Trennversuche mit den beiden Stoffen auf gleichem Papier und mit gleichem Puffer (Glykokoll-Puffer nach Sörensen) festgestellt wurde.

\*) Zur Nomenklatur siehe Strain, *Analyt. Chem.* **23**, 25 (1951).

Anm.: Ionentrennungen in Papier unter dem Einfluß des elektrischen Feldes wie die vorliegende werden in der Literatur wegen der zufälligen Gleichheit der experimentellen Anordnung meist elektrophoretische genannt. Dies entspricht nicht dem allgemeinen Gebrauch des Wortes „Elektrophorese“ [vgl. A. Kuhn, *Kolloid-chemisches Taschenbuch*, S. 245, 3. Aufl. (Leipzig 1948)], weil dabei elektrokinetische Effekte nichtmolekulardisperser Systeme von untergeordneter Bedeutung sind und nicht für die Trennung ausgenutzt werden. Das Papier dient zur Konvektionshemmung und zur räumlichen Stabilisierung erzielter Ionentrennungen. Die Trennung erfolgt auf Grund der verschiedenen Ionenwanderungsgeschwindigkeiten, deren effektive Beträge durch Adsorptionen an Papier gegenüber denen in der Lösung allein verändert sein können.

<sup>1</sup>) Hoyer H., *Kolloid-Z.* **116**, 121 (1950); *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **54**, 413 (1950); *Kolloid-Z.* **121**, 121 (1951).

<sup>2</sup>) McDonald, H. J., M. C. Urbin u. M. B. Williamson, *Science* **112**, 227 (1950).

<sup>3</sup>) Zollinger, H. und W. Büchler, *Helv. Chim. Acta* **34**, 591 (1951); W. D. Treadwell u. G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **11**, 386 (1928).

<sup>4</sup>) Slota, K. H. u. W. Franke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 86 (1931). Zur Struktur des  $\alpha$ -Naphtholorange vgl. auch K. H. T. Pfister, *J. amer. chem. Soc.* **54**, 1521 (1932).

<sup>5</sup>) LeBlanc, *Elektrochemie*, 12. Aufl., S. 90 (Leipzig 1925).

<sup>6</sup>) Grassmann, W. u. K. Hannig, *Naturwiss.* **37**, 397 (1950).

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof  
**Zur Auswertung osmotischer Messungen**

Von H. Lang

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Mai 1951)

Bei osmotischen Messungen läßt man meistens durch eine semipermeable Membran Lösungsmittel in die Lösung eintreten, so daß sich ein Niveauunterschied zwischen dem Meniskus des Lösungsmittels und der Lösung ausbildet. Die Steighöhendifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösungsschenkel wird abgelesen und der osmotische Druck nach der Formel

$$\pi = g \cdot \rho (h - h_0) \quad (1)$$

berechnet. ( $\pi$  osmotischer Druck,  $h$  Abstand Membran-Lösungsmitteleniskus,  $h_0$  Abstand Membran-Lösungsmitteleniskus,  $\rho$  Dichte der Lösung,  $g$  Schwerebeschleunigung). Dieser Formel steht eine andere gegenüber<sup>1)</sup>

$$\pi = g (h \rho - h_0 \rho_0) \quad (2)$$

( $\rho_0$  Dichte des Lösungsmittels). Formel (2) gibt den hydrostatischen Überdruck in der Höhe der Membran an, Formel (1) dagegen den hydrostatischen Überdruck in der Höhe des Lösungsmitteleniskus. (1) entsteht aus (2), wenn man die Dichtedifferenz vernachlässigt.

Beide Formeln liefern bei bestimmten Systemen erheblich verschiedene Ergebnisse. So wurde in einem Osmometer nach Fuoss und Mead (modifiziert von Hengstenberg) das Molekulargewicht  $M$  von Nitrozellulosefraktionen (Lösungsmittel Azeton) bestimmt. Der Meniskus des Lösungsmittels befand sich etwa 25 cm über der Mitte der Membran ( $h_0 \approx 25$  cm). Die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte war im Bereich der angewandten Konzentrationen ( $c = 1,5$  bis  $10$  g/l) linear:  $\rho - \rho_0 = 0,00053 c$ . Ein nach (1) berechnetes Molekulargewicht von 115 000 erniedrigt sich nach (2) auf 109 000, eines von 573 000 auf 446 000. Der Unterschied der beiden  $M$ -Werte hängt von  $\rho - \rho_0/c$ , der Höhe  $h_0$ , in der sich der Lösungsmitteleniskus bei der Messung über der Membran befindet, und dem Molekulargewicht  $M$  ab. Allgemein betragen die Abweichungen des  $M_{(2)}$  von  $M_{(1)}$  für  $M_{(1)} = 100\,000$ ,  $\rho - \rho_0/c = 0,0002 \dots 0,001$ ,  $h_0 = 10 \dots 30$  cm zwischen 1 und 11%, für  $M_{(1)} = 1\,000\,000$ ,  $\rho - \rho_0/c = 0,0002 \dots 0,001$ ,  $h_0 = 10 \dots 30$  cm zwischen 8 und 55%. Hierbei ist vorausgesetzt, daß  $\rho - \rho_0/c$  für das betrachtete System konstant ist und  $\pi/c$  linear von  $c$  abhängt.

Keine der beiden Formeln ist bei genauerem Zusehen selbstverständlich. Es wurde deshalb auf die Lösungs- und Lösungsmittelkammer eines Fuoss-Mead-Osmometers je eine 80 cm lange Kapillare gesetzt. Bei einer Versuchsreihe waren verschiedene Höhen des Lösungsmitteleniskus vorgegeben. Die Steighöhendifferenz  $h - h_0$  war in charakteristischer Weise von  $h_0$  abhängig. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Steigung der Kurven stimmt mit der relativen Dichtedifferenz  $-(\rho - \rho_0)/\rho$  überein. Dieses Ergebnis spricht in gewissem Maße für Formel (2), denn diese Gleichung liefert umgeformt

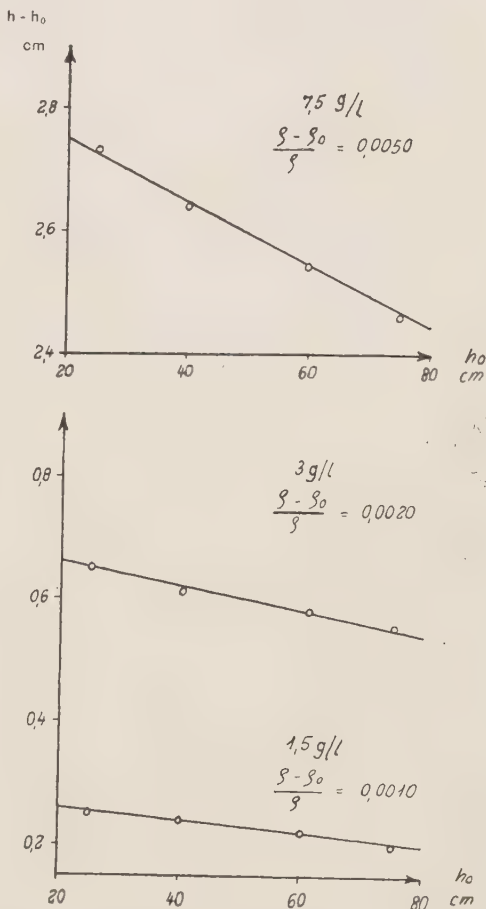


Abb. 1 Steighöhendifferenz  $h - h_0$  in Abhängigkeit von der Höhe des Lösungsmitteleniskus  $h_0$  bei Nitrozellulose in Azeton

$$h - h_0 = \frac{\pi}{g \rho} - \frac{\rho - \rho_0}{\rho} h_0$$

Dies sind Geraden der Steigung  $-(\rho - \rho_0)/\rho$ .

Der hydrostatische Überdruck nimmt nach (2) nach unten hin zu, da Lösungsmittel und Lösung verschiedene Dichte besitzen. Es erhebt sich die Frage, welcher hydrostatische Überdruck dem osmotischen Druck gleichzusetzen sei. Man findet, daß vollständiges Gleichgewicht nur vorliegen kann, wenn sich auch Sedimentationsgleichgewicht eingestellt hat. Dann ist der hydrostatische Überdruck in jedem Querschnitt gleich einem osmotischen Druck, der dem Druck und der Konzentration im betreffenden Querschnitt zugeordnet ist. In Formel (2) müßte man dann mit einer höhenabhängigen Dichte rechnen. Da sich unter den Versuchsbedingungen aber kein Sedimentationsgleichgewicht einstellt, sind Lösungsmittel und Lösung nur an der Membran im Gleichgewicht. Bei Osmometertypen mit wagrecht ausgepannter

<sup>1)</sup> Vgl. Boissonas, Ch. F. und K. H. Meyer, Helv. Chim. Acta 20, 783 (1937).

Membran ist deshalb und nur deshalb Formel (2) exakt richtig. Formel (1) gibt exakt den hydrostatischen Überdruck in der Höhe des Lösungsmittelméniskus an. Wenn dort Gleichgewicht herrschen würde (was aber unter den Versuchsbedingungen nicht der Fall sein kann), wäre auch Ausdruck (1) mit einem osmotischen Druck identisch. (1) ist nur als Näherung von (2) für vernachlässigbare Dichtedifferenzen aufzufassen. Bei Osmometern mit senkrecht aufgespannter Membran liegen die Verhältnisse komplizierter. Die mitgeteilten Experimente wurden an einem sol-

chen Instrument ausgeführt. Sie zeigen zum mindesten, daß sich alle hydrostatischen Druckdifferenzen gleicher Entfernung von der Membran (und nicht: gleicher Entfernung von Lösungsmittelméniskus) reproduzieren, wie hoch man auch den Lösungsmittelméniskus einstellt. Daß man den Überdruck in der mittleren Höhe der Membran des osmotischen Druck gleichsetzt, ist naheliegend, aber noch nicht streng als richtig erwiesen.

Herrn Privatdozent Dr. A. Münster danke ich für anregende Diskussionen.

## Tagungsberichte

### Bericht über die Tagung der Abt. für Kolloid-Chemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in Boston, Mass. vom 1.—5. April 1951 und in Cleveland, Ohio vom 8.—12. April 1951

*Referate übermittelt von E. A. Hauser (Mass. Inst. Techn. Cambridge, Mass.)\*)*

(Eingegangen am 23. April 1951)

#### I. Adsorption

Beeck, O., W. A. Cole, A. W. Ritschie und A. Wheeler-Shell Development Co. Emeryville, Calif., **Adsorptionswärmen an aufgedampften Metallfilmen.**

Der Apparat und die Meßmethode zur Bestimmung der Adsorptionswärmen von Gasen an aufgedampften Metallfilmen wurden ausführlich beschrieben.

Es zeigte sich, daß bei 23° C die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Äthylen in dem Maße abnehmen, wie die Oberfläche davon bedeckt wird, während Azetylen an Rhodium und Nickel, Sauerstoff an Wolfram und Nickel, Kohlenoxyd an Nickel, und Stickstoff an Chrom, Tantal und Wolfram eine konstante Adsorptionswärme aufweisen, bis etwa 85 bis 90% der Oberfläche bedeckt sind. Dann sinkt die Adsorptionswärme auf einen sehr niedrigen Wert ab.

Bei —183° C ist die Adsorptionswärme des Wasserstoffs an Nickel von ähnlichem Charakter wie bei 23° C, jedoch zeigt Wasserstoff an Eisen bis zu 85% Oberflächenbelegung einen konstanten Wert und sinkt dann auf einen sehr kleinen Wert ab. Die Adsorptionswärme von Stickstoff an Eisen und Nickel liegt in der Größenordnung von 10 kcal. Stickstoff, wird also an sauberen Eisen- oder Nickeloberflächen durch Chemisorption gebunden.

Die Diskussion der Ergebnisse führt zum Schluß, daß die bei Absättigung der Oberfläche erfolgende Abnahme der Adsorptionswärme durch Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle und nicht durch Heterogenität der Adsorptionsflächen verursacht wird. Ein konstanter Wert der Adsorptionswärme zeigt dagegen Unbeweglichkeit der adsorbierten Moleküle an.

Garner, W. E., F. S. Stone und P. F. Tiley-Dep. Phys. a. Inorgan. Chem. Bristol, England, **Adsorptionswärmen an Oxyden.**

\*) Übersetzt von Dipl.-Chem. O. Broens (Mamburg/L.).

Die Arbeit soll einen Überblick über die kalorimetrische Methode, die in Bristol zur Messung von Adsorptionswärmen und von Oberflächenvorgängen an Metalloxyden bei Zimmertemperatur entwickelt wurde, geben.

Die Konstruktionsprinzipien von Thermoelement-Kalorimetern für diese Zwecke werden besprochen und Kalorimeter zur Messung von Adsorptionswärmen an Oxydpulvern und Oxydfilmen auf Metallen beschrieben.

Die Kalorimeter wurden während einer Reihe von Jahren benutzt, um die Adsorption und die Wechselwirkung von Gasen an den Oxyden von Zink, Chrom, Mangan und Kupfer und an den Zink-Chrom und Mangan-Chrom-Oxyden zu untersuchen. Es wird gezeigt, wie Wärmemessungen auf eine Reihe von Problemen aus diesem Gebiete angewendet werden; gleichzeitig lassen sich die Eigenschaften dieser Oxyde miteinander vergleichen.

Besonders wird auf die Wechselwirkung von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd mit diesen Oxyden und auf die entstehenden Oberflächenkomplexe hingewiesen. Um zu zeigen, wie die Messung der Wärmetönungen von Oberflächenreaktionen zwischen den adsorbierten Stoffen in den Mechanismus heterogener Katalysen Einblick geben kann, werden Einzelheiten der neuen Arbeit an Kupferoxyd mitgeteilt und kurz die differentiellen Wärmetönungen bei der Bildung einer neuen festen Phase, bei langsamen Prozessen und bei Desorption erwähnt.

Milligan, W. O. und C. S. Morgan, jr. Chem. Dep., The Rice Inst., Houston, Texas, **Thermodynamische Eigenschaften geradkettiger Kohlenwasserstoffe, die von Aluminiumoxyd- und Nickeloxyd-Aluminiumoxyd-Gelen adsorbiert wurden.**

In einer schon beschriebenen Apparatur (117. A. C. S. Meeting, Houston, Texas, April 1950) wurden die Adsorptionsthermen für n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan an vier Gelproben

von Aluminiumoxyd, die bei 300°, 400°, 500° und 600° wärmebehandelt worden waren, und an vier Proben aus Nickeloxyd-Aluminiumoxydgel ( $\text{NiO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ), bei 400°, 500°, 600° und 700° wärmebehandelt, bestimmt. Für jede Probe und für jedes Gas wurden die Isothermen bei folgenden Temperaturen bestimmt: 50°, 75°, 100°, 125° und 125° C.

Jede der 160 Isothermen folgte streng der klassischen Adsorptionsgleichung nach Freundlich. Bei folgenden Temperaturen wurden differentielle Adsorptionswärmen berechnet: 62,5°, 87,5°, 112,5° und 137,5° C. Die durchschnittliche Adsorptionswärme pro Kohlenstoffatom der Kette war für jedes der vier Gase im wesentlichen konstant. Nach den Daten der Adsorptionswärmen kann man ein Optimum für die Aktivierung des Aluminiumoxyds bei 400° C und für das Nickelaluminiumoxyd bei 600° bis 700° C annehmen.

Die partiellen molaren Entropien der adsorbierten Gase ließen sich nach Standardmethoden berechnen und mit den Werten aus einfachen statistischen Modellen vergleichen. Im allgemeinen konnte die Adsorptionsentropie angenähert aus dem Entropieverlust abgeschätzt werden aus dem Wegfall eines Translationsfreiheitsgrades und aller Rotationsfreiheitsgrade auf der Oberfläche des Adsorbens, außer einem.

Pace, E. L., D. J. Sasmor und E. L. Heric-Morley Chem. Labor., Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, **Die spezifische Wärme von an Titandioxyd adsorbiertem Methan.**

Konstruktion und Bau eines adiabatischen Tief-temperaturkalorimeters zur Messung der spez. Wärme und der Adsorptionswärme von Gas-Festkörper-Systemen werden beschrieben. Da häufigere Aktivierung des festen Adsorbens notwendig ist, ist ein verhältnismäßig leichtes Auseinandernehmen des Apparates vorgesehen. Das Kalorimeter ist im Temperaturbereich von 15° bis 90° K verwendbar. Über dem größten Teil des Temperaturbereichs erreicht man eine Genauigkeit von 0,1%.

Methan, adsorbiert an Titandioxyd, wurde als Gas-Festkörper-System untersucht. Die Kalorimeterprobe an Titandioxyd bestand aus etwa 48,5 g Rutil mit einer Oberfläche von etwa  $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die monomolekulare Konzentration an adsorbiertem Methan liegt etwa bei 900 ml, gemessen unter Normalbedingungen. Messungen der spez. Wärme sind bei monomolekularen oder geringeren Bedeckungen ausgeführt. Die Resultate werden mitgeteilt und diskutiert.

Maslan, F. D. und T. M. Littman-Dep. Chem. Engin., New York, Univ., New York, N. Y. **Enthalpie-Diagramme der Adsorption von Sauerstoff und Stickstoff an aktiviertem Kohlenstoff.**

Um die differentiellen und integralen Adsorptionswärmen zu berechnen, wurden die bei tiefen Temperaturen bestimmten Gleichgewichtswerte der Adsorption von Sauerstoff und Stickstoff an Aktivkohle benutzt. Trägt man  $\log P$  gegen  $1/T$  auf, so sind die Isosteren Geraden, deren Neigungen die differentiellen Adsorptionswärmen darstellen. Graphische Integration der differentiellen Wärmekurve für verschiedene Mengen adsorbierten Gases ergibt die integrale Adsorptionswärme.

Die differentiellen Wärmekurven verlaufen normal, mit Anfangswerten von etwa 4 kcal/g-Mol Gas. Je mehr Gas adsorbiert wird, um so stärker fallen die

Wärmekurven, bis sie bei Annäherung an die Sättigung scharf ansteigen. Die Kurven der integralen Adsorptionswärme sind fast gerade Linien. Für Stickstoff beträgt die integrale Wärme 39,0 cal/g C bei einer Adsorption von 0,36 g  $\text{N}_2/\text{g C}$  und für Sauerstoff 77,6 cal/g C bei 0,68 g  $\text{O}_2/\text{g C}$ . Die differentiellen und integralen Wärmekurven sind von der Temperatur unabhängig.

Durch Kombination der integralen Wärmewerte mit den Enthalpiewerten für Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff werden Enthalpie-Diagramme der zwei Systeme Sauerstoff-Kohlenstoff und Stickstoff-Kohlenstoff konstruiert. Sie erstrecken sich über den Bereich von 0° bis 170° C.

Bei Adsorptionsuntersuchungen an diesen beiden Systemen sind diese Enthalpiekarten allgemein brauchbar.

Rhodin, jr., T. N.-Engin. Res. Labor., E. I. du Pont de Nemours & Co. Wilmington, Del. **Adsorptionsanisotropie an metallischen Einkristalloberflächen.**

Es wurde die physikalische Adsorption sehr kleiner Mengen ( $10^{-7}$  g) von Stickstoff und Argon unter Verwendung einer abgeänderten Vakuum-Quarzmikrowaage durchgeführt. Die Technik gestattet, sehr kleine Oberflächen durch Fläche und isosterische Adsorptionswärmen zu charakterisieren. Die Adsorbentien waren Einkristalloberflächen aus Kupfer und Zink, wobei großer Wert auf Berücksichtigung der Oberflächenstruktur und Vermeidung von Verunreinigung der Oberfläche vor der Untersuchung gelegt wurde.

Die Oberflächengrößen wurden nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET) erhalten, und die differentiellen Adsorptionswärmen wurden nach der Methode von Joyner-Emmett berechnet. Es wurde S-förmige Adsorption, kennzeichnend für Isothermen vom Typ II, beobachtet ohne Anzeichen einer stufenweisen Adsorption (innerhalb der Fehlergrenzen). Es zeigte sich, daß die Adsorptionswärmen sich in gleichwertiger, einfacher Weise mit der Bedeckung, der Gleichförmigkeit und Kristallographie des Adsorbens und der Natur der Adsorbate ändern. Obwohl für die verschiedenen Gas-Oberflächen Kombinationen tatsächliche Unterschiede in den graphischen Darstellungen der Adsorptionswärmen gegen die Oberflächenbedeckung beobachtet wurden, ließ sich in jedem Falle ein definierter Höchstwert der Adsorptionswärme in der Nähe der monomolekularen Bedeckung der Einkristalle finden.

Die physikalische Bedeutung dieser Untersuchungen wurde qualitativ im Rahmen fest begründeter theoretischer Ansätze ausgewertet.

Hill, T. L. P. H. Emmett und L. G. Joyner-Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md. und Mellon Inst., Pittsburgh, Pa. **Berechnung thermodynamischer Funktionen adsorbierter Moleküle aus den Messungen der Adsorptionsisothermen. Stickstoff an Graphon.**

Wenn bei benachbarten Temperaturen und herab bis zu verhältnismäßig niedrigen Drücken Messungen der Isothermen möglich sind, so kann man nicht nur die konventionellen (isosterischen) differentiellen Adsorptionsenergien und -entropien berechnen, sondern auch die integralen Adsorptionsenergien und -entropien. Diese letzteren Größen geben die Energie und Entropie der adsorbierten Moleküle an und sind mit den gebräuchlichen mechanisch-statistischen Größen direkt ver-

gleichbar. Unter Benutzung der BET. Theorie wird der Unterschied zwischen differentiellen und integralen Entropien nachdrücklich betont.

Es wird die vollständige Folge der thermodynamischen Funktionen berechnet und für das System Stickstoff an Graphon (graphon carbon black) unter Benutzung der Versuchsergebnisse von Joyner und Emmett diskutiert.

Aston, J. G. - Penns. State College, State College, Pa., **Adsorbierte Filme von Helium an Titandioxyd.**

Es wird ein Überblick über die Thermodynamik adsorbierter Filme von Stickstoff an Titan gegeben. Die hohe Adsorptionswärme bei geringen Bedeckungen weist auf eine ungleichförmige Adsorption hin.

Helium, unmittelbar oberhalb des  $\lambda$ -Punktes von Titandioxyd adsorbiert, besitzt in der ersten Schicht eine Dichte, die die dreifache der der Flüssigkeit ist. Die Isotherme hat Stufenform und hat bei der Vollendung der ersten Schicht einen Haltepunkt und einen zweiten bei der Vollendung der zweiten Schicht. Die Dichte der zweiten Schicht ist etwas höher als die der Flüssigkeit und weist einen Druck von 25 atm auf. Die spezifischen Wärmen der Filme wurden unterhalb des  $\lambda$ -Punktes untersucht und die Ergebnisse mit denen von Frederikse verglichen (Frederikse, H. P. R., Physics XV, No. 10, 860 [1949]). In der ersten Schicht besteht kein  $\lambda$ -Punkt. Der  $\lambda$ -Punkt der zweiten Schicht wird bei der gleichen Temperatur wie der der Flüssigkeit gefunden, die unter einem Drucke steht, der der Dichte beim  $\lambda$ -Punkt entspricht. Das bestätigt die Theorie von Mastrangelo (Mastrangelo, S. V. R., J. Chem. Phys. 18, 895, 1950).

Man kann die Kurven der spez. Wärmen zeichnen, wenn man annimmt, daß die spez. Wärme in jeder Schicht der einer Flüssigkeit gleich ist, die unter einem Druck steht, der dem  $\lambda$ -Punkt der Schicht entspricht.

Der starke Anstieg der adsorbierten Menge beim zweiten Haltepunkt der Isotherme kann thermodynamisch aus dem Dichtesprung beim Übergang zur dritten Schicht berechnet werden, wenn man annimmt, das er durch einen Druckanstieg verursacht wird.

## II. Oberflächenspannung von Lösungen

Bikerman, J. J. - Woodside, Long Island, N. Y., **Die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung.**

Die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und der Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration (oder dem chemischen Potential) wurde entweder unter Verwendung der Gibbs'schen Vorstellung (Abteilung der Oberfläche) oder auf rein thermodynamischem Wege über eine Reziprozitätsbeziehung abgeleitet. Diese beiden Ableitungen schließen verschiedene Annahmen ein und führen zu Formeln, die einander nicht streng äquivalent sind.

Die Annahme der rein thermodynamischen Methode ist, daß die bei einer Vergrößerung der Oberfläche „inaktivierte“ Menge (einer der Komponenten) gleich der adsorbierten Menge ist. Die Hauptannahme der ursprünglichen Methode ist, daß die Gibbs'sche Größe  $\sigma$  identisch mit der meßbaren Oberflächenspannung ist. Die Berechtigung dieser Annahmen wird diskutiert.

Scatchard, G. - Mass. Inst. Techn. Cambridge, Mass., **Die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme.**

Die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme kann in einfacher Weise nach einer Methode abgeleitet werden, die der Gibbs'schen Ableitung der Gibbs-Duhem-Gleichung streng analog ist. Wenn man das betrachtete System als ein rechtwinkliges Prisma mit konstantem Querschnitt, aber variabler Länge annimmt, in dem alle Oberflächen zwischen den Phasen parallel zu einer der Prismenoberflächen liegen, so ist jede Oberfläche dem Volumen des Systems proportional, und die Oberflächenentropie, -energie und -größe jeder Komponente wird zu einer extensiven Größe. Daraus ergibt sich unmittelbar die allgemeinste Form der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen.

Diese allgemeine Form verfügt noch nicht über die relativen Mengen der beiden Phasen im Standardsystem. Die Gibbs'sche Art, die Oberfläche so zu wählen, daß die Oberflächenkonzentration der einen Phase gleich Null ist, ist analog der Art, die Komponente 1 als Lösungsmittel in der Gesamt-Phase zu bezeichnen und die Zusammensetzung als die Verhältnisse der anderen Komponenten zu dem des „Lösungsmittels“ auszudrücken. Beides wird wenig zweckmäßig, wenn die relative Menge des Lösungsmittels klein ist.

Eine andere Einteilung, die besonders dann zweckmäßig ist, wenn die Dichte einer Phase viel größer als die der anderen ist, besteht darin,  $\sum_i \Gamma_i V_i = 0$  zu machen. Darin ist  $\Gamma_i V_i$  die Oberflächenkonzentration im Volumen der kondensierten Phase pro  $\text{cm}^2$ . In verdünnten Lösungen sind die so definierten Oberflächenkonzentrationen der gelösten Stoffe die gleichen, als ob die Oberflächenkonzentration des Lösungsmittels gleich Null gesetzt worden wäre.

Durney, H. A. und W. A. Patrik-The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., **Flüssigkeitsoberflächen vom Standpunkt der potentiellen und der thermischen Energie.**

Eine Reihe kalorimetrischer Messungen an kollabierenden Schäumen zeigte, daß während dieses Vorgangs keine Temperaturänderung auftritt. Ein irreversibler Kollaps, wie er bei Experimenten über Benetzungswärmen auftritt, sollte Energie in Freiheit setzen und die Temperatur erhöhen. Auch eine reversible Kontraktion der Oberfläche sollte nach der Kelvintheorie die latente Wärme  $T(d\sigma/dT)$  frei werden lassen. Unsere Experimente zeigten, daß die Verringerung der Fläche adiabatisch erfolgte.

Die Lösungsdrucke monomolekularer Schichten von Myristinsäure auf Wasser wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Ähnliche Messungen anderer Autoren an anderen Fettsäuren wurden tabelliert und mit unserer neuen thermodynamischen Theorie analysiert.

Wir gingen von der Annahme aus, daß die Oberflächenenergie einer Flüssigkeit aus zwei Anteilen besteht. Erstens hat man eine potentielle Energie, die von der Geometrie der Flüssigkeit und der Größe der anziehenden Kräfte herrührt. Sofern der Meßbereich nicht zu nahe an der kritischen Temperatur liegt, ist diese Energie verhältnismäßig temperaturunempfindlich. Der zweite Oberflächenenergieanteil ist durch thermischen Charakter gekennzeichnet. Der Gebrauch des Wortes Temperatur muß vermieden werden, denn, da die Oberflächenschicht der Sitz eines Über-

schusses an thermischer Energie gegenüber einem entsprechenden Element entweder der Gesamtflüssigkeit oder der Phase des Gleichgewichtsdampfes ist, kann Wärme aus der Oberfläche nicht abfließen, ohne daß die Oberfläche kleiner wird.

In der monomolekularen Schicht der Moleküle der Fettsäure besitzt man dagegen ein von einem Maxwell'schen Dämon bedientes Thermometer das es dennoch gestattet, den Überschuß an thermischer Energie in der Oberflächenschicht zu messen. Nimmt man an, daß der Makrokristall der Fettsäure sich im Gleichgewicht befindet mit dem monomolekularen Flüssigkeitsfilm, so kann man schließen, daß die erhöhte Entropie des Flüssigkeitsfilmes von der thermischen Energie der Oberflächenschicht des Wassers herrührt und so die niedrige Schmelztemperatur ermöglicht. Der Anstieg der Schmelztemperatur wird durch eine Verringerung der Entropie des monomolekularen Films unter dem Filmdruck erklärt.

Bei der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie wurde eine quantitative Übereinstimmung erreicht. Eine vereinheitlichte Theorie der Oberflächenlösungen wurde auf Grund dieser neuen thermodynamischen Theorie entwickelt.

Hill, T. L. Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md. **Die Natur der Übergangsgebiete Flüssigkeit-Dampf und Flüssigkeit-Flüssigkeit an Grenzflächen in Ein- und Zwei-komponentensystemen in Übereinstimmung mit der van der Waals-Gleichung.**

Die verhältnismäßig strengen Theorien von Kirkwood, Mayer, Born und Green sind wegen der mathematischen Schwierigkeiten zur Zeit für dieses Problem nicht besonders geeignet. Sieht man sich für den flüssigen Zustand nach Näherungslösungen um, so läßt sich das Problem in erster Näherung unter den Annahmen der van der Waals-Gleichung behandeln. Selbst diese einfache Näherung erfordert die numerische Lösung nichtlinearer Integralgleichungen. Durch Verwendung verbesserter Flüssigkeitsmodelle lassen sich höhere Näherungen erreichen. Die Methode ist auf die Adsorption von Gas oder Gasgemischen an einen Festkörper anwendbar und steht in Beziehungen zu der Arbeit von Barrer und Robins auf diesem Gebiet.

Die Methode gründet sich auf die Konstanz des chemischen Potentials beim Durchgang durch das Übergangsgebiet. Es wird angenommen, daß das freie Volumen durch die lokale Dichte bestimmt ist, doch wird die Abhängigkeit der benachbarten Dichten von dem Beitrag der potentiellen Energie zum chemischen Potential berücksichtigt. Die zur Zeit der Tagung zugänglichen numerischen Daten werden mitgeteilt.

Cooch, A. und Eugene L. Talbott-Dep. Metallurgy, Univ. Utah, Salt Lake City, Utah. **Oberflächenhydrolyse von Natriumlaurylsulfatlösungen und ihr Einfluß auf die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurve und auf die Adsorption an der Grenzfläche Festkörper-wässrige Lösung.**

Natriumlaurylsulfat dient als nichtselektiver Kolloid für verschiedene Mineralien, indem es über einen breiten pH-Bereich hinweg auf ihnen hydrophobe Oberflächen ausbildet. Wie neuerdings gezeigt wurde, ist dazu erforderlich, daß ganze Moleküle adsorbiert werden. Bei Ionenadsorption

findet das nicht statt. Natriumlaurylsulfat erleidet daher an Mineralien entweder hydrolytische Adsorption, oder es enthält oberflächenaktive Verunreinigungen, die der Hydrolyse fähig sind oder unfähig sind, zu ionisieren, oder beides gleichzeitig. Miles und Shedlovsky, sowie Brady fanden, daß handelsübliches Natriumlaurylsulfat stark oberflächenaktive (zum größten Teil offensichtlich nichtionische) Verunreinigungen enthält, die, wie sich zeigte, verantwortlich sind für das scharfe Minimum in der  $\gamma$ -C-Kurve.

In dieser Untersuchung wurde die Adsorption an der Grenzfläche Luft/Natriumlaurylsulfat 1. an pH-Messungen während der (Schaum-) Extraktion der Seife und 2. an experimentellen  $\gamma$ -C-Kurven, längs derer C und die Ionenstärke konstant waren, auseinandergesetzt. Die effektiven Konstanten der Oberflächenhydrolyse ( $K_a$ ) lagen zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-7}$ . Unmöglich ist die hydrolytische Adsorption des Natriumlaurylsulfates selbst nicht. Dennoch war es nicht möglich, mittels des pH und der Ionenaktivität, das Minimum in der  $\gamma$ -C-Kurve vollständig zu eliminieren, obwohl dadurch die Tiefe des Minimums kennzeichnend verringert wird.

Bei verschiedenen Ionenaktivitäten wurden experimentelle  $\gamma$ -C-Kurven erhalten. Mit Hilfe des Gibbs'schen Adsorptionstheorems wurde eine Erklärung der Kurven entwickelt, indem für den adsorbierten Film eine zweidimensionale van der Waals'sche Zustandsgleichung angenommen wurde.

Bull, H. H.-Chem. Dep. Northwestern Univ. Med. School, Chicago, Ill., **Bestimmung des Molekulargewichts in gespreiten monomolekularen Schichten.**

Es wurden Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts von Proteinen und der Molekulargewichtsverteilung von Peptiden mittels einer Filmwaage beschrieben. (J. amer. chem. Soc. 67, 4, 1945; 70, 2132, 1948; J. Biol. Chem. 185, 27, 1950).

Im Prinzip wird das Molekulargewicht durch Anwendung der Gasgesetze im Zweidimensionalen und mit Extrapolation auf den Druck Null berechnet. Die Theorie der Methode wird kurz auseinandergesetzt.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung an Peptidgemischen bedeutet, daß der Peptidfilm zu fortlaufend höheren Filmdrucken unter entsprechender Entfernung von Peptiden aus dem Film komprimiert wird. Nach jeder Kompression wird der Film expandiert und das durchschnittliche Molekulargewicht der im Film verbliebenen Peptide berechnet.

Die Faktoren, die die Molekulargewichtsverteilung der Peptide, die aus der peptischen Hydrolyse von Hühnereiweiß stammen, beeinflussen, wurden (zusammen mit B. T. Curry) untersucht. Diese Faktoren sind: Enzym-Konzentration, pH, Temperatur und Dauer der Hydrolyse. Bei zweckmäßiger Wahl der Bedingungen ist es möglich, Peptide von vorherrschend niedrigem oder hohem Molekulargewicht zu erzeugen.

Hayes, K. E. und R. B. Dean-Univ. Oregon, Eugene, Or. **Adsorption von Dämpfen an monomolekulare Schichten. Berechnung der an monomolekulare Schichten von Stearinsäure adsorbierten Hexanmengen.**

Mit einer Genauigkeit, die besser als 0,05 dyn pro cm war, wurden Oberflächendruck- und Konzentrationsmessungen an Stearinsäure bei verschiedenen Partialdrucken von Hexandämpfen mit einer senkrechten Filmwaage (die noch an anderer Stelle beschrieben werden wird) ausgeführt. Unter diesen Bedingungen verhält sich Stearinsäure wie ein expandierter Film, ähnlich der Myristinsäure. Unsere Versuchsdaten gestatten es uns, den Oberflächendruck als Funktion der Hexan-Partialdrucke und auch als Funktion der Oberflächenkonzentration der Stearinsäure aufzutragen. Wir erhalten so die Neigungen dieser Kurven.

Die Gibbssche Adsorptionsisotherme gibt die Beziehung zwischen dem Oberflächendruck und der Oberflächenkonzentration für ein System aus vielen Komponenten an. Differentiation dieser Gleichung nach dem Partialdruck des Hexans,  $P_1$ , führt zu folgendem Ergebnis:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial P_1}\right)_{T_2} = -\Gamma_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{T_2} - \Gamma_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_1}\right)_{T_2} \quad (1)$$

Koenig hat gezeigt (unveröffentlicht), daß der letzte Ausdruck ausgewertet werden kann, wenn man die Gibbssche Gleichung nach  $T_2$  differenziert, der Oberflächenkonzentration der Stearinsäure (s. Gl. 2).

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T_2}\right)_{P_1} = -\Gamma_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T_2}\right)_{P_1} - \Gamma_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T_2}\right)_{P_1} \quad (2)$$

Da das chemische Potential der kristallisierten Stearinsäure unabhängig von Partialdruck des Hexans ist, können wir (2) integrieren, indem wir den Gleichgewichtsspreizdruck der Stearinsäure unter Hexan als unseren Bezugszustand annehmen.

Bei niedrigeren Säurekonzentrationen folgt die Adsorption einer Isotherme vom III. Typ, wogegen sie oberhalb des Umwandlungsgebietes übergeht in eine des V. Typs. Die maximale Adsorption oberhalb des Umwandlungspunktes beträgt  $8 \cdot 10^{-10}$  Mole/cm<sup>2</sup> (8 Gibbs).

Rothen, A.-Rockefeller Inst. Med. Res., New York, N. Y., **Wechselwirkung zwischen Proteinfilmen.**

Es wird eine Zusammenfassung der experimentellen Daten, die bei der Wechselwirkung der Proteinfilme mit Enzymen und Gegenkörpern anfallen, betrachtet. Wie schon früher gezeigt, beobachtet man trotz dazwischenliegender Zellwände eine Wechselwirkung zwischen gelösten Proteinmolekülen und Proteinfilmen. Die gesamte Frage der Diffusion der reagierenden Stoffe durch die Zellwände wird geprüft. Eine Erklärung, die sich nur auf die freie Diffusion der Moleküle der Antigene, Gegenkörper oder Enzyme durch die Zellwände gründet, ist unzureichend, um allen experimentellen Daten Rechnung zu tragen. Der Ausdruck „freie Diffusion“ ist definiert als ein Diffusionsvorgang, der nur bei einem bestehenden Konzentrationsgefälle stattfindet. Das Hauptargument gegen den Prozeß der freien Diffusion besteht darin, daß die minimale Dicke der Zellwand, die eine Wechselwirkung verhindert, in hohem Maße abhängt von der Zahl der darunterliegenden Proteinschichten, der Art ihrer Ablagerung oder der Behandlung, der sie unterworfen waren, wie Waschen, Erhitzen oder Beschießung mit  $\alpha$ -Teilchen. In all diesen Fällen ist der physikalische Zustand der Zellwand der gleiche. Deshalb wurde angenommen, daß eine Wechselwirkung über einen wei-

ten Bereich stattfindet. Infolge dieser Wechselwirkung können die miteinander reagierenden Moleküle möglicherweise näher zusammen kommen als die Dicke der sie ursprünglich trennenden Zellwand.

Fox, H. W. und C. H. Chrismann, jr.-Naval Res. Labor., Washington, D. C. **Die Ringmethode zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten hoher Dichte und niedriger Oberflächenspannung.**

Die zur Anwendung auf Oberflächenspannungsmessungen nach der Ringmethode verfügbaren Tabellen sind nicht umfassend genug, um bei Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung, verbunden mit hoher Dichte, verwendet zu werden, wie z. B. den Fluorkohlenstoffverbindungen. Die Handlichkeit und Schnelligkeit der Ringmethode sind es wert, die Tabellen auf das fragliche Gebiet auszuweiten. Durch Anwendung einer kombinierten hyperbolischen und linearen Gleichung auf die aus den bestehenden Tabellen abgeleiteten Kurven wurden diese erweitert. Diese Gleichung liefert Werte, die von denen der bestehenden Tabellen um weniger als 0,05% abweichen. Die extrapolierten Tabellen wurden experimentell verifiziert, indem Vergleichsmessungen der Oberflächenspannung an 5 flüssigen Fluorkohlenstoffverbindungen angestellt wurden. Verglichen wurden Messungen nach der differentiellen Kapillarsteighöhenmethode mit Messungen an den gleichen Flüssigkeiten nach der Ringmethode, wobei die extrapolierten Tabellen verwendet wurden, um die passenden Korrekturen anzubringen. Die Übereinstimmung war ebensogut wie bei den Originaltabellen.

### III. Die Kolloidchemie des photographischen Vorgangs

West, W., B. H. Carroll und D. L. Whitcomb-Res. Labor. Eastman & Co., Rochester, N. Y., **Adsorption sensibilisierender Farbstoffe an photographische Emulsionen.**

In Übereinstimmung mit der Langmuirisotherme werden oft Zyaninfarbstoffe von den Körnern der Bromjodid-Gelatineemulsionen adsorbiert mit einem Sättigungsgrad, der auf eine monomolekulare Schicht von Farbstoffkationen hinweist, die sehr nahe an der Oberfläche festgehalten werden. Dieser Sättigungsgrad liegt durchaus oberhalb der für die Sensibilisierung optimalen Menge. Oft tritt unterhalb des monomolekularen Sättigungsniveaus eine ausgeprägte Unstetigkeit in der Isotherme auf. Dies läßt eine Phasenumwandlung in der adsorbierten Schicht vermuten, die von einer Änderung des Adsorptionsspektrums vom molekularen Typ bei niedrigeren Konzentrationen des adsorbierten Farbstoffes zum kooperativen Typ bei höheren Konzentrationen begleitet ist. Auch mehrschichtige Adsorption kommt vor. Die zusätzlichen Schichten sind manchmal in der Isotherme scharf von der ersten Schicht unterschieden, manchmal so überdeckt, daß eine stetige Kurve gebildet wird. Die aus dem Temperaturkoeffizienten der Adsorption bestimmten Adsorptionswärmen liegen für fest gebundene Farbstoffe zwischen 10 und 12 kcal.

Nichtebene Zyaninfarbstoffe werden im allgemeinen weniger adsorbiert als ebene. Die Adsorptionswärmen sind niedriger. Es werden detail-

lierte Angaben über die Einflüsse von Strukturänderungen an typischen Farbstoffgruppen, der Silberionenkonz., der Gelatine und der Übersensibilisatoren auf die Farbstoffadsorption mitgeteilt. Über die Verallgemeinerung, daß optische Sensibilisation notwendigerweise die Adsorption voraussetzt, hinausgehend gibt es keine einfache Beziehung zwischen der Sensibilisationsstärke und der Adsorption von Farbstoffen, da andere Terme in der Transportfunktion der Energie alle einfachen Gesetzmäßigkeiten obiger Faktoren überdecken.

Thompson, T. R. - Ansco Res. Labor., Binghamton, N. Y., **Adsorption von Zyaninfarbstoffen an Dispersionen der Silberhalogenide.**

Zyaninfarbstoffe wurden von durchscheinenden Silberhalogenid-Dispersionen in verdünnter wäßriger Gelatine adsorbiert. Die Farbe der resultierenden Adsorptionskomplexe wurde mit einem selbstständig registrierenden Spektrophotometer gemessen. Es wurde gefunden, daß die Adsorptionsmaxima der mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Dispersion identisch waren mit den Sensibilisationsmaxima photographischer Filme, die dieselben Farbstoffe enthielten. Ferner wurde gefunden, daß kettensubstituierte Thiokarbozyanine, die in bestimmten photographischen Emulsionen eine Sensibilisierung zweiter Ordnung zeigen, mit verschiedenen Maxima adsorbieren, wenn sie in eine nach verschiedenen Verfahren hergestellte Silberhalogeniddispersion eingebettet wurden. Es zeigte sich, daß die Adsorption zweiter Ordnung abhängig war vom Verhältnis des Bromids zum Jodid in einer Silberbromidjodiddispersion, sowie von dem Verhältnis des Chlorids zum Jodid in einer Silberchloridjodiddispersion.

Derbyshire, H. G. - Ansco Res. Labor. Binghamton, N. Y., **Die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogeniddispersionen.**

Unter Dunkelkammerbedingungen wurden Silberhalogeniddispersionen in Gelatine oder in Polyvinylalkohol hergestellt, und alle Maßnahmen, ihre aktinischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden im Reagenzglasversuch durchgeführt.

Es werden Experimente beschrieben, bei denen eine solche Suspension belichtet, mit photographischem Entwickler und Fixierbad behandelt wurde, und bei denen das dadurch entstandene suspendierte Silberbild mit einem dafür besonders geeigneten Densitometer gemessen wurde. So wurde die sensibilisierende Wirksamkeit von Farbstoffen und Farbstoffkombinationen, sowie der Einfluß von Fremdionen auf die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide demonstriert.

Biltz, M. - Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., **Die Ionenbeweglichkeit im Silberbromid.**

Wegen seiner Bedeutung für den photographischen Vorgang wurde die Beweglichkeit der Silber- und Bromionen im Silberbromidkristall untersucht. Die z. Zt. gültige Theorie nimmt an, daß im Gegensatz zu der Photolyse bei den Alkalihalogeniden die Primärprodukte der Photolyse bei dem Silberbromid, — nämlich Elektronen, die durch das Licht aus den Anionen in Freiheit gesetzt werden und dann durch Leerstellen im Gitter, (sogenannten F-Zentren) eingefangen werden — stabilisiert werden, indem sie Silberionen anziehen, um damit kolloide Silberteilchen zu bilden. Notwendige Voraussetzung dieser Theorie ist

die hohe Beweglichkeit der Silberionen im Gitter des Silberbromidkristalls bei vernachlässigbarer Beweglichkeit der Halogenionen.

Da frühere Experimente einige Zweifel über Größe dieser Beweglichkeiten hinterließen, wurde eine Untersuchung der Ionenbeweglichkeiten mit  $\text{Ag}^{110}$  und  $\text{Br}^{82}$  als radioaktiven Indikatoren unternommen. Für diese Untersuchung wurden experimentelle photographische Emulsionen benutzt. Die möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren, nämlich die Diffusion durch die Gelatine, der Austausch an der Kristalloberfläche und die Diffusion innerhalb der Körner, wurden untersucht. Die Aktivierungsenergie der Ionenbewegungen wurde gemessen. Es wurde gefunden, daß die Silberionen schnell durch den Kristall diffundieren können, während die Beweglichkeit der Bromionen sehr gering ist. Diese letztere Tatsache ermöglicht es, die Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche der Kristalle zu verwenden und die erhaltenen Werte mit den direkt gemessenen zu vergleichen.

Steigmann, A. - Atlantic Gelatine Co., Woburn, Mass., **Photographisch aktive Verunreinigungen werden diskutiert.**

Verschiedene photographisch wirksame Verunreinigungen werden diskutiert.

Zystinreiche desensibilisierende Proteine und sehr wahrscheinlich leichter lösliche Vorstufen des Kreatins sind die Vorstufen der Kornwachstumsverzögerer (engl.: prorestrainer). Sie werden in säureartigen Gelatinen (vom Schwein) gefunden.

Durch alkalische Behandlung werden aus den Vorstufen (prorestrainer) die eigentlichen Kornwachstumsverzögerer (restrainer). Sie desensibilisieren und verzögern in geringerem Maße als die Vorstufen. Ihr Cystingehalt ist verringert und kann Null erreichen. Häufig sind sie mit einer zweiten Schwefelverbindung kombiniert, was ihre verzögernde Wirkung auf die Schleierbildung entwertet. Die neue Schwefelverbindung liefert Natriumtrithionatreaktionen. Sie wird durch partielle Oxydation von Sulfiden, wie sie beim Enthaaren verwandt werden, oder durch partielle Hydrolyse von Cystin gebildet. Aldosen (Aldehyde) fördern die Cystinhydrolyse.

Natriumtrithionat (Polythionat) kann als Sensibilisator, Gradationskörper, Aktivator des Cystinschwefels und als schleierzeugender Desensibilisator wirken. Natriumtrithionat verzögert das Wachstum der Silberbromidkristalle und ähnelt den Verzögerern.

Die Verzögerer und ihre Vorstufen, sowie Polythionate werden an Aktivkohle adsorbiert und mit Natronlauge wieder ausgewaschen. Die Desorption mit Natronlauge kann ursprünglich vorhandene Polythionate in Trithionate umwandeln. Die Verzögerer und ihre Vorstufen enthalten Metallkomplexe. Bei der Hydrolyse bleiben die Metalle zurück.

Sensibilisatoren: Thiosulfate wirken teils wie Rhodanate, teils veranlassen sie die Bildung von Silbersulfidteilchen. Sie sind in zusatzfreien Gelatinen vorhanden und werden in der gleichen Weise wie die Trithionate gebildet.

James, T. H. und W. Vanselow - Eastman Kodak Co. Rochester, N. Y., **Chromatographische Untersuchungen in Bezug auf die photographische Theorie.**

Die relative Adsorption einer Reihe von sensibilisierenden und desensibilisierenden Farbstoffen

an Silberbromid wurde chromatographisch bestimmt, indem Säulen, die mit gefälltem Silberbromid als Adsorbens gefüllt waren, und wäßriges Pyridin als Entwickler verwendet wurde. Fünf Farben wurden ausgewählt, um die Verdrängung von Farbstoffen durch Stoffe, die für den photographischen Vorgang von Bedeutung sind, wie z. B. Schleierinhibitoren und photographische Entwickler, zu untersuchen. Folgende Farbstoffe wurden, in der Reihenfolge aufgezählt, in der ihre Verdrängung schwieriger ist, verwandt: Phenosafranin, 3,3'-Diäthylthiokarbozyaninchlorid, Methylenblau, 3,3'-Diäthylthiokarbozyanin - p - Toluolsulfonat und Pinazyanol. Die Silberbromidsäulen wurden mit den Farbmischungen beschickt und mit den wäßrigen Lösungen der farblosen Verbindungen entwickelt.

Allylthioharnstoff und Cystein verdrängen alle Farbstoffe mit gleicher Wirksamkeit. Thioharnstoff und 2-Thiouracil verdrängen alle Farbstoffe, sind aber bei den stärker festgehaltenen Farbstoffen weniger wirksam. Gelatinelösungen verdrängen Phenosafranin und 3,3'-Diäthylthiokarbozyanin, aber nicht die anderen Farbstoffe. Die als photographische Entwickler wirkenden Reagenzien Hydrazin und p-Phenylendiamin verdrängen in ähnlicher Weise Phenosafranin und 3,3'-Diäthylthiokarbozyanin, aber nicht die anderen Farbstoffe. Verdrängungsdaten wurden auch von Benzimidazol, 6-Nitrobenzimidazol, Benzothiazol, Benzotriazol, Glutathion, dl-Methionin, 2-Methylbenzothiazol, Methyl-p-Toluolsulfonat, Laurylpyridin-p-Toluolsulfonat, Wasser, Ammoniak, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat erhalten.

#### IV. Verschiedenes

Good, R. J.-Monsanto Chem. Co., Anniston, Alab., Eine thermodynamische Ableitung der Gleichungen von Young und Wenzel für den Benetzungswinkel, zusammen mit einer Theorie der Hysterese.

Die Youngsche Gleichung des Benetzungswinkels an Grenzflächen und die Verallgemeinerung der Youngschen Gleichung von Wenzel, unter Einschluß rauher Oberflächen, werden thermodynamisch abgeleitet. Die Ableitung stützt sich auf die Auffassung der Oberflächenspannung nach Adams als freie Energie pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche. Man findet, daß die Minimumsbedingung der Freien Energie der Oberfläche als Funktion der Tropfenform durch die Gleichung von Wenzel

$$r(\gamma_1 - \gamma_2) = \gamma_2 \cos \theta$$

gegeben ist.

Ebenso wird eine Gleichung für die „treibende Kraft“ zur Erlangung der Gleichgewichtstropfenform erhalten. Auf Grund dieser Gleichung wird eine Theorie über die Hysterese der Benetzungswinkel an chemisch homogenen Oberflächen vorgeschlagen.

de Lopez Gonzalez, D. J. und V. R. Deitz-National Bureau of Standards, Washington, D. C., Oberflächenänderungen bei natürlichem und aktiviertem Bentonit.

Es wurden Bestimmungen der Oberfläche, die für Stickstoff zugänglich ist, mittels der Adsorptionsisothermen durchgeführt. Die Materialien waren natürliche Bentonite und die gleichen Bentonite nach ihrer Aktivierung durch Säurebehandlung. Die BET-Gleichung und ihre von Hütting stammende modifizierte Form wurden verwandt, um die Oberfläche zu berechnen. Gerad-

linigere Kurven wurden mit der BET-Gleichung erhalten. Die Veränderungen der Oberfläche standen in Beziehungen zu der Wassermenge, die durch Adsorption, Hydratation und Konstitution bei verschiedenen Temperaturen festgehalten wird. Durch den Aktivierungsprozeß wird die Oberfläche der Bentonite beträchtlich vergrößert. Das Verhältnis der Oberflächen (aktivierte zu natürlicher) zueinander beträgt etwa 4 und wird Aktivierungsfaktor genannt. Ein Maximum der Oberfläche zeigt sich, wenn alles adsorbierte Wasser entfernt wurde. Bei der Entfernung des konstitutionell gebundenen Wassers nimmt die Oberfläche ein wenig ab.

Die differentielle thermische Analyse ist eine wertvolle vorbereitende Hilfe, um diese Ergebnisse zu erklären. Durch den Säure-Aktivierungsprozeß, durch den auch ein großer Teil der Kationen, wie Aluminium, Eisen etc. entfernt werden, wird, wie die Entwässerungskurven zeigen, ein großer Teil des konstitutionellen Hydroxyls aus dem Silikatgitter entfernt.

Calkin, J. B.-Univ. Maine, Orono, Maine und 500 Five Ave., New York 18, N. Y. Das System Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser. Bestimmung der Ionisationskonstanten der Zellulose.

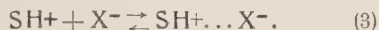
Nachdem die Tatsache einer Verbindungsbildung zwischen Zellulose und Natriumhydroxyd erwiesen war, ist es möglich, die Ionisationskonstante der Zellulose als einer Säure auszudrücken. Unter Verwendung der thermodynamischen Gleichung für das Donnan-Gleichgewicht wurden die scheinbaren Ionisationskonstanten verschiedener Zellulosesorten in dem System Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser experimentell bestimmt.

Unter Luftausschluß wurde Zellulose verschiedener Form ins Gleichgewicht mit verschiedenen Natriumhydroxydlösungen gebracht. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden. Unter Verwendung des Donnanschen Membrangleichgewichts und mit bestimmten darin enthaltenen Annahmen wird eine Ableitung für die scheinbare Ionisationskonstante der Zellulose gegeben. Es wurde gezeigt, daß sich die scheinbare Ionisationskonstante der Zellulose mit der Alkalikonzentration ändert. Die scheinbaren Ionisationskonstanten verschiedener Zellulose Typen werden mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Ionisationskonstante von Baumwolle, die mit Ätznatron vorbehandelt worden war, ansteigt, wenn die Konzentration des Ätznatrons bei der Vorbehandlung erhöht wird. Theoretische Betrachtungen stimmen mit der experimentellen Tatsache, daß sich die scheinbare Ionisationskonstante mit der Natriumhydroxydkonzentration der Lösung ändern kann, überein.

Wadsworth, M. E. und M. A. Cook, Dep. Metallurgy, University of Utah, Salt Lake City, Utah, Theorie der Adsorption an Ionenaustauschharzen.

Viele Forscher haben Daten über die Adsorption an synthetischen Harz-Adsorbatsystemen gesammelt. Diese Daten sind dann instruktiv, wenn man sie als eine Reihe von Adsorptionsgleichgewichten interpretiert, deren Addition den gesamten Adsorptionsvorgang wiedergibt. Bei den Anionenaustauschern des Polyamid-Formaldehyd-Typs hydrolysiert die Oberfläche (s) (analog der Ammoniak-Wasserreaktion) und verhält sich wie eine schwache Base. Diese Hydrolyse führt zu einer entsprechenden Adsorption des Anions (X-), des Gegenions, an das Hydroxylon. Diese Bedingun-

gen geben die folgenden Gleichgewichtsgleichungen wieder:



Die Ausrechnung der Gleichgewichtskonstanten aus diesen Gleichungen ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ , bzw.) zeigt, daß das Anion in einer ausgedehnten Doppelschicht festgehalten wird. Durch Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht können die Gleichungen 1, 2 und 3 so kombiniert werden, daß gilt:

$$\left[ \frac{1-\theta}{\theta} \right] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-] = K_3^{-1} \cdot [\text{H}^+] + K_3^{-1} \cdot K_2 \cdot K_w \quad (4)$$

Darin bedeutet  $\theta$  den Bruchteil der Oberfläche, der abgesättigt ist.

Gl. (4) gibt die Adsorptionsdaten gut wieder. Der Wert von  $K_2$  wurde bestimmt, und es zeigte sich, daß er für ein gegebenes Harz unabhängig von dem anwesenden Anion ist. Es wurden verschiedene Systeme untersucht und die  $K_3$ -Werte für verschiedene Anionen bestimmt. Diese Analogie kann auch auf die Adsorption mehrbasischer Säuren und auf verschiedene Kationen-Austauschprozesse ausgedehnt werden.

Scherga, H. A. und J. K. Backus-Cornell University, Ithaca, N. Y., **Strömungsdoppelbrechung von n-Hexadecyltrimethylammoniumbromid-Lösungen.**

Durch Untersuchungen der Lichtstreuung an Seifenlösungen erhielten Debye und Anacker Daten, die anzeigten, daß die n-Alkyl-trimethylammoniumbromide oberhalb einer kritischen Konzentration der Seife Mizellen bildeten. Ebenso zeigte sich, daß Salzzusatz die Mizellengröße erhöhte. Messungen der Winkelasymmetrie zeigten an, daß die  $\text{C}_{16}$ -Seife bei hoher Salzkonzentration ein gestreckter Stab sein könnte. Die mögliche Existenz solcher Teilchenasymmetrien legte es nahe, eine andere Technik anzuwenden, um die Frage der Größe und Form der Seifenmizellen zu beleuchten. Deshalb haben wir die Strömungsdoppelbrechung von Lösungen der  $\text{C}_{16}$ -Seife bei verschiedenen Konzentrationen, innerhalb derer Auftreten großer, asymmetrischer Mizellen beobachtet wird, untersucht. Zum Beispiel zeigte sich, daß in einer 0,25 m Kaliumbromidlösung eine Verteilung der Teilchengrößen um die häufigste Länge von 2000 Å vorlag.

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung werden mitgeteilt und im Hinblick auf Größe und Verteilung der Teilchengrößen der Mizellen der  $\text{C}_{16}$ -Seife diskutiert.

Lorenz, P. B. -Petroleum Exper. Station, U. S. Bureau of Mines, Bartlesville, Oklah., **Die Phänomenologie des Strömungspotentials und der Elektroosmose.**

Gegebene experimentelle Gesetzmäßigkeiten der Elektrokinetischen Vorgänge werden systematisch geordnet, so daß unmittelbar wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden, ohne daß man sich besonders auf die nur unvollkommen verstandene elektrische Doppelschicht beziehen muß. Die wichtigsten Gleichungen sind:

$$I = C_{11} \cdot \Delta E + C_{12} \cdot \Delta P$$

$$V = C_{21} \cdot \Delta E + C_{22} \cdot \Delta P.$$

Darin bedeutet  $I$  die elektrische Stromstärke,  $\Delta E$  das Potentialgefälle,  $\Delta P$  das Druckgefälle,  $V$  die Fließgeschwindigkeit des Volumens, und die  $C$  sind experimentelle Koeffizienten.

Wenn man der Reihe nach die Bedingungen  $I = 0$ ,  $\Delta E = 0$ ,  $\Delta P = 0$  oder  $V = 0$  stellt, so erhält man Standardbeziehungen für das Strömungspotential, die Elektroosmose und einige weniger gewohnte Beziehungen. Experiment und Theorie werden herangezogen, um  $C_{12} = C_{21} \equiv C_e$  zu begründen. Es wird gezeigt, daß  $C_e^2 / C_{11} \cdot C_{22} \equiv Q$  den Wert 1 nicht überschreiten kann, eine Einschränkung, die von einigen theoretischen Formeln in der Literatur nicht befolgt wird. Die Größe  $(1-Q)$  geht als Korrekturfaktor in die Gesetze von D'Arcy (oder Poiseuille) und Ohm ein, wenn Elektrokinese stattfindet.  $Q$  stellt daher den elektroviskosen Einfluß dar (die elektrokinetische „Blockierung“) und berücksichtigt die Oberflächenleitfähigkeit.

Gordieyeff, V. A. -Clarkson Coll. Techn. Potsdam, N. Y., **Ein vereinfachter Erzeuger für Aerosole.**

Es wird ein einfacher Generator zur Herstellung homogener Aerosole beschrieben, der an Stelle des komplizierteren und teureren Sinclair-La Mer-Apparates verwandt werden kann. Der Generator besteht aus einer einseitig verschlossenen Standardverbrennungsröhre aus Pyrexglas (600 bis 750 mm lang, 20 bis 25 mm Innendurchmesser), die in ihrem mittleren und oberen Teil von einem Glasmantel umgeben ist (eine Pyrexröhre von 75 bis 90 mm innerer Weite). Der Mantel enthält Heizspulen (aus Widerstandsdraht), die um den mittleren Teil des Innenrohres gewunden sind. Der unterste Teil des Verbrennungsröhres, der das Material für das Aerosol enthält, taucht in einen Thermostaten. Aus einem Rohr, das 20 bis 30 mm oberhalb der Oberfläche endet, streicht gefilterte, trockene Luft, die geeignete Kondensationskeime enthält, über die Oberfläche des Aerosolmaterials. Dämpfe und Keimluft werden in dem Mittelteil der Röhre wieder erwärmt. Sie kondensieren sich in dem oberen Teil, der, da er durch den leeren Teil des Mantels isoliert wird, einen gleichförmigen Temperaturgradienten aufweist. Luft, Glaswolle und Vakuum können zur Isolation verwandt werden. Das erhaltene Aerosol kann in einer größeren runden Flasche, die unmittelbar über der Mündung der Verbrennungsröhre angebracht wird, beobachtet werden. Die Flasche wird mit der Röhre durch einen doppeltdurchbohrten Stopfen (Luftzu- und Aerosolweg-Führung) verbunden.

Bei Verwendung von verschiedenstem Material (Öle, Metalle, Schwefel usw.) konnten mit dem Generator homogene Aerosole in einer Teilchengröße von 0,1 bis 2,0 Mikron wirksam hergestellt werden.

## V. Oberflächenchemie bei der Korrosion

Healey, F. H., J. J. Chessick und A. C. Zettlemoyer-Dep. Chem., Lehigh Univ., Bethlehem, Pa., **Adsorption von Gasen an Metallen. Molybdän.**

Reduzierte und unreduzierte Proben von Molybdänpulver wurden mit der BET-Adsorptionstechnik untersucht. Stickstoff-, Argon- und Sauerstoffisothermen wurden bei  $-195^\circ$  und  $-183^\circ$  gemessen. Die Molybdänprobe, mit einem ursprüng-

lichen Reinheitsgrad von 99,9%, wurde mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen reduziert. Die Chemosorption des Sauerstoffs bei  $-195^{\circ}\text{C}$  wurde als Maß dafür, wie weit die Oberfläche reduziert worden war, genommen. Proben, die unterhalb etwa  $500^{\circ}\text{C}$  reduziert worden waren, waren nicht fähig, Sauerstoff zu chemisorbieren, obwohl offensichtlich ein Zuwachs an Oberfläche vorlag. Bei  $540^{\circ}\text{C}$  wurde etwas Sintering beobachtet. Isosterische Adsorptionswärmen wurden für einige der reduzierten und unreduzierten Oberflächen berechnet. Es wurde gefunden, daß der  $V_m$ -Wert bei Argon, Stickstoff und Sauerstoff für die unreduzierte Oberfläche der gleiche war. Diese Feststellung stimmt nicht mit den für dichteste Packung des Adsorbats berechneten Oberflächen überein.

Moore, W. J. - The Catholic Univ. America, Washington, D. C., **Aktivierter Adsorption, Kationen-Diffusion und Oxydation bei Metallen.**

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Korrosionsfilmes auf einem reinen Metall, das einem aggressiven Gas ausgesetzt wurde, folgt im allgemeinen der quadratischen Gleichung  $dy/dt = k/y$ , in der  $y$  die Filmdicke und  $k$  die quadratische Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Oft kann die Geschwindigkeitskonstante in Form der Gleichung von N. F. Mott erklärt werden,  $k = 2 D_i (f_1 - f_2)$  in der  $D_i$  den Kationendiffusionskoeffizienten und  $f_1$  und  $f_2$  die Fehlordnungsquotienten an den Oxyd-Metall- und den Oxyd-Sauerstoff-Grenzflächen bedeuten.

Bei  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{FeO}$  ist das Oxyd ein Halbleiter des p-Typs, der einen stöchiometrischen Sauerstoffüberschuß enthält. Die Elektronenleitfähigkeit findet durch „positive Löcher“ in einem fast aufgefüllten Band statt. Die Kationendiffusion findet durch die Leerstellen in der Kristallstruktur des Oxyds statt. Beim  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde durch Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoratomen bewiesen, daß die Aktivierungsenergie für die Kationendiffusion identisch ist mit der für die quadratische Oxydationsgeschwindigkeit. Daraus folgt, daß der einzige temperaturabhängige Term in der Mottschen Gleichung der ist, der den Diffusionskoeffizienten enthält. Die Fehlordnungsstellen werden durch die aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an die Oberfläche gebildet, und solange die Oberfläche vollständig abgesättigt ist, — d. h. im Bereich der scheinbar druckunabhängigen Oxydation mit  $f_2 \gg f_1$  — ist  $f_2$  tatsächlich konstant. In all diesen Fällen kann eine Aktivierungsenergie der Kationendiffusion unmittelbar aus Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit erhalten werden. Der vorexponentielle Faktor im Diffusionskoeffizienten,  $D = D_0 e^{-E/RT}$ , muß allerdings getrennt ausgewertet werden.

Das  $\text{ZnO}$  ist ein Halbleiter des n-Typs, der einen Metallüberschuß enthält. Die Elektronenleitfähigkeit vollzieht sich durch Elektronen in einem fast leeren Band. Die Kationendiffusion erfolgt durch Ionen auf Zwischengitterplätzen. In diesem Falle ist  $f_1 \gg f_2$ , und da  $f_1$  temperaturabhängig sein kann, kann man nicht die Aktivierungsenergie der Diffusion der Oxydation im druckunabhängigen Gebiet gleichsetzen. Wenn jedoch die Lösungswärme der Zwischengitterionen in dem Oxyd klein ist, kann auch  $f_1$  nur wenig temperaturabhängig sein. Die beobachtete Druckabhängigkeit der Zinkoxydation kann durch eine aktivierte Adsorption des Sauerstoffs an die Zinkoxydoberfläche er-

klärt werden, so daß ein Zwischengitter-Zinkion sich nur an eine solche Stelle der Oberfläche begeben kann, an der ein adsorbiertes Sauerstoffatom liegt.

Speiser, R., F. H. Beck, M. G. Fontana und E. N. Lassettre - The Ohio State Univ., Columbus, Ohio, **Passivierung von Metallen.**

Die Passivierung einiger Metalle durch Filme von Stoffen wie Sauerstoff und die Stabilität dieser Filme in korrodierendem Medium kann durch die Bandtheorie der Metalle und durch die Oberflächenthermodynamik erklärt werden.

Mit Hilfe der Bandtheorie der Metalle kann man zeigen, daß die Betrachtung eines tatsächlichen Kristalls als ein endliches Gitter zu der Existenz von Oberflächenzuständen führt. Diese Oberflächenzustände können als Restvalenzen des Metalls betrachtet werden. Gesättigte Moleküle wie Stickstoff und Kohlendioxyd werden durch die Oberfläche des Metalls polarisiert und durch van der Waalsche Kräfte festgehalten (physikalische Adsorption).

Zu stärkerer Wechselwirkung mit der Oberfläche sind Moleküle mit einsamen Elektronenpaaren, wie Sauerstoff und Stickoxyd, befähigt. Man kann derartige Moleküle als mit Restvalenzen behaftet betrachten. Die Restvalenzen des Metalls können durch die Restvalenzen dieser Moleküle abgesättigt werden, was zu viel stärkeren Bindungen zwischen dem Metall und Sauerstoff oder Stickoxyd führt, als sie beim Stickstoff und Kohlendioxyd erhalten werden. Diese festere Bindung führt zur Passivierung gewisser Metalle durch Sauerstoff und Stickoxydfilme, wohingegen die Filme gesättigter Moleküle unwirksam sind.

Das Verhalten passiver Filme, die in ein korrodierendes Medium tauchen, wird leicht durch die Thermodynamik der Oberflächengleichgewichte erklärt, — d. h. also durch die relative Stabilität des passivierenden Filmes gegen das korrodierende Medium im Vergleich zu einem Film aus korrodierendem Medium.

Cubieciotti, D. und R. B. Bernstein - Dep. Chem. Illinois Inst. Techn. Chicago 111, **Oberflächeneffekte bei der Oxydation der Metalle bei hohen Temperaturen.**

Es ist ausreichend bewiesen, daß die Natur der gebildeten Oberflächenoxyde die Reaktionsgeschwindigkeit des Metalls mit Sauerstoff bestimmt. Wenn das gebildete Oxyd flüchtig ist, so folgt die Oxydation einer linearen Gleichung. Wenn das Oxyd die Metalloberfläche vollständig bedeckt, folgt die Oxydation im allgemeinen einer quadratischen Gleichung. Wenn das Oxyd aber keine gut definierte Kristallstruktur hat, sondern glasartig ist, so kann die Oxydation einer logarithmischen Gleichung folgen. So zeigte sich, daß Silizium der logarithmischen Gleichung folgt.

Bei der Reaktion des Germaniums mit Sauerstoff wurde ein interessantes Ergebnis der Kombination eines flüchtigen mit einem undurchlässigen Oxyd beobachtet. Die Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen  $500^{\circ}$  und  $700^{\circ}\text{C}$  beobachtet. In diesem Gebiet ist Germanium-monooxyd flüchtig, das Dioxyd nicht. Die Reaktion folgt einer Gleichung des Typs  $Q = Q_0 (1 - e^{-kt})$ , worin  $Q$  den Sauerstoffbetrag, der in der Zeit  $t$  verbraucht wird, bedeutet. Sowohl die Form der Oxydationsgleichung, als auch die Druckabhängigkeit von  $Q$  können erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Verdampfungs geschwindigkeit

des Monoxyds, welche die Ursache des größten Teils der Oxydation ist, abnimmt, weil die Oberfläche des Metalls allmählich von einem undurchdringlichen Film von Germaniumdioxid bedeckt wird. So wirken die beiden gleichzeitigen Reaktionen des Metalls mit Sauerstoff — d. h. die Bildung des Monoxydgases und des festen Dioxids — zusammen, woraus sich das Exponentialgesetz ergibt.

Gulbransen, Earl A.-Westinghouse Res. Lab. East Pittsburgh Pa., **Die Bedeutung der Kristallorientierung bei Reaktionen in der festen Phase in Filmen und Hammerschlag auf Eisen.**

Bei den allgemeinen Problemen des Metallschutzes ist die Grenzfläche zwischen einem Metall und seinem Oxyd oder anderen Korrosionsfilmen eine interessante Zone. In dieser Arbeit wird das System des Eisens mit seinen Oxyden betrachtet. Bei den Experimenten wurde eine Kamera zur Beobachtung der Elektronenbeugung bei hohen Temperaturen bei der Oxydation von Eiseneinkristallen verwandt. Bestimmte Orientierungseffekte zwischen dem Metall und seinem Oxyd wurden gefunden, wenn die Oxydation langsam ausgeführt wurde — z. B. in einem 50:50-Gemisch von  $H_2$  und  $H_2O$  bei  $750^\circ C$  oder im Hochvakuum. Schnelle Oxydation zeigt, daß die ursprünglichen Orientierungseffekte dicke Filme nicht durchdringen.

Die Orientierungseffekte werden in Termen zweier Prinzipien erklärt: Der Beibehaltung ähnlicher Identitätsbereiche in den zwei Gittern und der Beibehaltung der Packungsdichte. Der Einfluß der Hin- und Rückreaktion in der festen Phase,  $Fe_3O_4 + Fe \rightleftharpoons 4FeO$  wurde untersucht, und es zeigte sich, daß die Orientierungseinflüsse bis zum neugebildeten Oxyd reichen. Die Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den allgemeinen Erscheinungen der Oxydation und Korrosion diskutiert.

Simnad, M. T. - Metals Research Laboratory Carnegie Inst. Techn., Pittsburgh, Pa., **36. Anwendung von radioaktiven Isotopen auf das Studium der Oberflächenchemie von Metallen.**

Es wurde gezeigt, daß die von Metallen erworbene Aktivität, wenn man sie in wäßrige Lösungen mit radioaktiven Isotopen taucht, durch die Verteilung lokaler Zellen beeinflusst wird, die durch Unterschiede im Elektrodenpotential auf der Metalloberfläche hervorgerufen sind. Diese Potentialdifferenzen beherrschen die Größe der einsetzenden Ströme, wenn man das Metall in die Lösungen eintaucht. Der Aktivitätsbetrag, der von den Probestücken aus der Lösung mit den radioaktiven Ionen aufgenommen wird, ist ein Maß für die Intensität und Verteilung der Ströme, die zwischen den anodischen und kathodischen Bezirken der Oberfläche fließen.

Die Korrosion von Metallen in Ionenlösungen wurde mit radioaktiven Indikatoren verfolgt und der Einfluß von Oxydfilmen und von Sauerstoff untersucht. Die Ergebnisse demonstrieren die verschiedenen Effekte, die von der Natur der auf der Metalloberfläche vorhandenen Oxydfilme herühren. Die Einwirkung des Sauerstoffs wird durch die Gegenwart und die schützenden Eigenschaften der Oxydfilme beeinflusst.

Cohen, M. und N. Meyers-National Res. Council, Ottawa, Canada, **Der Anfangsverbrauch von Chromat- und Nitriten bei der Korrosionsbehinderung am Eisen.**

Es wurden Experimente ausgeführt, bei denen Eisenpulver und Eisendraht mit Wasserstoff reduziert und dann im Vakuum entgast wurden. Als dann wurden luftfreie Lösungen von Natriumnitrit und Kaliumchromat in destilliertem Wasser zugesetzt. Anfänglich gab es eine scharfe Konzentrationsabnahme der oxydierenden Ionen, der eine wesentlich langsamere Konzentrationsabnahme folgte. Die für die Passivierung erforderliche Chromationenkonzentration war höher als die der Nitriten. In beiden Fällen entsprach die Abnahme der oxydierenden Ionen der Ausbildung eines Films von etwa  $40 \text{ \AA}$  Dicke auf dem Eisendraht. Ähnliche Kurven für den Verbrauch an oxydierenden Ionen wurden mit dem Eisenpulver erhalten. Wegen der Sinterung des Pulvers waren Schätzungen der Filmdicke nicht möglich. Die passiven Filme wurden durch eine heterogene Reaktion des oxydierenden Ions mit dem Eisen gebildet.

Morrill, W., R. T. Foley und M. J. Bolton-Transformer and Allied Products Laboratory, Pittsfield Works. General Electric Co., **Zundern von Silberlegierungen in Mineralölen.**

Für Zeiten von 1000 Stunden wurde die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und verschiedenen Silberlegierungen in Mineralöl untersucht. Während die Reaktion zwischen Schwefel in Mineralöl und metallischem Silber die Diffusion des Schwefels an die Silberoberfläche als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enthält, scheint die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Silberlegierung durch das Reaktionsprodukt oder durch das Grundmetall bestimmt zu sein, und die Gewichtszunahme-Zeit-Kurve folgt einem logarithmischen Gesetz. Diese Untersuchung beschäftigt sich mit der Reaktionszone, in der Reaktionsprodukte von der Dicke, die man im allgemeinen „Hammerschlägen“ zuschreibt, erhalten werden. Legierungen von Silber mit Aluminium, Zink, Mangan, Magnesium, Blei, Kadmium, Zinn, Antimon, Indium und Paladium, in den meisten Fällen in verschiedenen Zusammensetzungen der binären Systeme, wurden untersucht. Die sulfidischen Reaktionsprodukte wurden mit Röntgenstrahlen und Elektronenbeugung untersucht.

Baker, H. R., E. G. Schafrin und W. A. Zisman-Naval Res. Labor. Washington, D.C., **Die Adsorption hydrophober monomolekularer Schichten organischer Säuren.**

Mit einer schon früher veröffentlichten Benetzungswinkelmethode wurde die Adsorption von Mono- und Dikarboxylsäuren verschiedenster Art aus wäßrigen Lösungen untersucht. Da der Schwerpunkt auf die physikalische Adsorption gelegt wurde, war es am zweckmäßigsten, Platinfolie als adsorbierende Oberfläche zu verwenden. Es wurde der Einfluß der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration über den pH-Bereich 2 bis 12 und der Änderung der molaren Konzentrationen des Gelösten um das 1000fache untersucht. Die Ergebnisse werden durch die Bildung einer adsorbierten monomolekularen Schicht erklärt, deren wasserabweisende Eigenschaft zu der molekularen Struktur, Orientierung und Packung in Beziehung gesetzt wird.

Die Äquivalenz des maximalen Benetzungswinkels des aus der Lösung adsorbierten Films mit dem Benetzungswinkel, den man an Filmen erhält, die man aus der Schmelze der untersuchten

polaren Substanz hergestellt hat, wird demonstriert.

Es wird eine neue Methode beschrieben, wie man mit einem Temperaturgefälle eine dichtgepackte monomolekulare Schicht an Platin adsorbiert und isoliert. Da sie auf alle untersuchten amphipatische Verbindungen, gleichgültig ob geradkettig, verzweigt oder zyklisch, anwendbar war, ist sie allgemeiner als die in den früheren Veröffentlichungen beschriebene oleophobe Methode. Weitere Untersuchungsmöglichkeiten werden angedeutet.

Merker, R. L. und W. A. Zisman, Naval Res. Labor. Washington, D. C., **Konkurrierende Adsorption hydrophober und hydrophiler Moleküle und Ionen aus einer Lösung.**

Wenn man die Konzentrationsänderung einer wäßrigen Lösung wasserlöslicher Amine und ihrer Ionen in Abhängigkeit vom  $p_H$  verfolgt, läßt sich zeigen, daß hydrophobe Filme auf Platin hauptsächlich für die Adsorption freier Amine im mehr alkalischen Gebiet der  $p_H$ -Skala verantwortlich sind. Im weniger alkalischen Gebiet verursacht die Hydrophobie die Adsorption des Aminions. Wie zu erwarten war, ist das Ergebnis der Adsorption von Aminionen ein hydrophober Film, der einen kleineren Benetzungswinkel als die Adsorptionsfilme der freien Amine zeigt. Es ist das eine ähnliche Situation wie bei den wasserlöslichen Karboxylsäuren, nur daß dort hydrophobe Filme im mehr sauren Gebiete durch die Adsorption undissoziierter Säuremoleküle, im mehr alkalischen Gebiet durch die Adsorption von Karboxylionen verursacht werden.

Bei der quantitativen Behandlung der Versuchsergebnisse wurden sowohl hydrophobe wie hydrophile Stoffe betrachtet. Der größte Hydrophobiegrad tritt bei dem  $p_H$  auf, durch den auch der größte Molenbruch des hydrophoben Stoffes angezeigt wird. Auch andere bemerkenswerte Änderungen im Grade der Hydrophobie treten beim gleichen  $p_H$  auf, das durch entsprechende Änderungen im Molenbruch des hydrophoben Stoffes ausgezeichnet ist. Der Einfluß der Änderungen der Konzentration und der Dissoziationskonstante auf den  $p_H$ , bei dem das Maximum der Hydrophobie auftritt, wird abgeschätzt. Die Ergebnisse werden auf schwache Säuren und Basen allgemein und auf undissoziierte Verbindungen verallgemeinert.

Hough, E. W., B. B. Wood, jr. und M. J. Rzaša-Stanolind Oil and Gas Co., Tulsa, Oklah., **Adsorption an einer Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche bei mittleren Drucken.**

Durch Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsisothermen wird die Adsorption von Helium an die Oberfläche von Wasser aus unveröffentlichten Versuchsergebnissen aus der Änderung der Oberflächenspannung mit dem Druck geschätzt. Die verwandten Oberflächenspannungsdaten umfassen einen Druck- und Temperaturbereich von 1000 atm und 150° C. Es werden Abschätzungen der Gasadsorption und der Abnahme der Oberflächendichte von Flüssigkeitsmolekülen vorgenommen.

Ross, S., E. Mille und S. Hoard-Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y., **Verhinderung des Schäumens. Entwässerungsgeschwindigkeit von Filmen in Gegenwart von löslichen Schauminhibitoren.**

Um den Einfluß eines Antischaummittels (Methylisobutylcarbinol) auf die Filmentwässerungsgeschwindigkeit einer wäßrigen Lösung eines benetzenden Stoffes (0,2% Aerosol OT zusammen mit 1,0% Glycerol) zu untersuchen, wurde bei einer kontrollierten Temperatur von 25,0° ± 0,1° C der Apparat und die Methode zur Filmentwässerung nach Miles, Ross und Shedlovsky angewandt. (J. Amer. Oil Chem. Soc. 27, 268, 1950). Der untersuchte Konzentrationsbereich lag unterhalb der Sättigungskonzentration des Alkohols im Wasser. Es wurde gefunden, daß bis zu einer Konzentration von etwa 0,8% Methylisobutylcarbinol nur eine geringe Zunahme der Filmentwässerungsgeschwindigkeit stattfindet. Danach steigt die Kurve steil an, indem sie an die Unstetigkeit, die eine Phasenumwandlung erster Ordnung hervorruft, erinnert. Dieses Ergebnis wird erklärt als Umwandlung eines kondensierten Oberflächenfilmes — mit einer hohen Oberflächenviskosität und einer niedrigen Entwässerungsgeschwindigkeit — in einen gasförmigen Oberflächenfilm — mit wesentlich geringerer Oberflächenviskosität und erhöhter Entwässerungsgeschwindigkeit. — Eine Hypothese über die Wirkungsweise des Antischaummittels wird durch diese Entdeckung wahrscheinlicher gemacht.

## VI. Instrumentelle Methoden der Kolloidchemie

Ford, T. F., G. A. Ramsdell und S. G. Landsman-Bureau of Dairy Ind. U. S. Dep. Agriculture, Washington, D. C., **Die Fallgeschwindigkeiten unregelmäßig geformter Körper in Glycerin.**

Die Veröffentlichung ist die Fortsetzung eines vorhergehenden Berichts über die Fallgeschwindigkeiten kleiner Körper in Glycerin.

Viele Modelle repräsentativer Konturen, inklusive biegsamer Ketten, wurden durch eine Glycerinlösung sinken gelassen und ihre Geschwindigkeiten gemessen. Die Modelle waren von verschiedener Dichte und Größe. In dem vorhergehenden Bericht wurde eine Erweiterung der Stockesschen Gleichung für Kugeln vorgelegt, die Trägheits- und Wandeckeffekte und die Einflüsse unbewegter Flüssigkeitsfilme berücksichtigt. Es wurde die Möglichkeit, ähnliche Gleichungen für andere Konturen anzuschreiben, angedeutet. In diesem Bericht werden die Experimente mit Kugeln geprüft, aber das Hauptaugenmerk wurde anderen Konturen, besonders Stäben und Scheiben, zugewandt, und für diese Formen werden die Gleichungen entwickelt. Eines der wesentlichsten praktischen Ergebnisse dieser Untersuchungen ist, daß Stäbe, Scheiben und auch biegsame Ketten, die sich in Länge und wirksamem Gewicht stark unterscheiden, dennoch mit der gleichen oder doch nahezu fast der gleichen Geschwindigkeit fallen können. Jedoch ist es innerhalb gewisser begrenzender Dimensionsverhältnisse möglich, aus den Fallgeschwindigkeiten die Abmessungen zu berechnen.

Die Ergebnisse sollten auf alle kolloiden Teilchen anwendbar sein, bei denen die Brownsche Bewegung vernachlässigbar ist. Die Anwendung der Ergebnisse zur Erläuterung der Daten von Sedimentationsgeschwindigkeiten von Kolloiden, einschließlich der Proteine, wird diskutiert.

Da oft die Art des Sinkens nicht die vermutete ist, werden Filmaufnahmen verwandt, um das Verhalten der Modelle relativ zur Flüssigkeit zu zeigen.

Dean, R. B. und K. E. Hayes - Univ. Oregon, Eugene, Or., **Sorption an monomolekulare Schichten. Eine Oberflächenwaage, um den Einfluß von Dämpfen auf monomolekulare Schichten zu messen.**

Ein Langmuir-Trog von 10 cm<sup>2</sup> liegt auf dem Boden eines dreiteiligen Gußaluminiumkastens mit 2,5 cm dicken Wänden. Die vier Wände des Trogs sind als eine Einheit gestaltet, die lose in einen Überlaufkanal rund um den Trog paßt. An gegenüberliegenden Seiten sind Doppelfenster eingepaßt. Die Decke stellt eine flache Platte dar mit einem Loch für eine Kette, an der von einer analytischen Waage aus eine aufgeraute Wighelmy-Platte aus Platin in den Trog hängt. Boden- und Deckenteile werden durch Widerstandsdrähte, die mit 6 Volt betrieben werden, geheizt, und durch Theroschalter in den Gußstücken reguliert. Der Apparat wird 3<sup>o</sup> oder höher über der Zimmertemperatur betrieben. Die Temperatur ist bis auf 0,1<sup>o</sup> sowohl räumlich wie zeitlich konstant.

Der Langmuir-Trog ist mit Teflon überzogen. Ein Sperrbalken, der durch Stäbe an der Seite bewegt wird, gestattet eine 30 proz. Kompression der monomolekularen Schicht. Organische Dämpfe von beliebig wählbarem Partialdruck werden in einem Stickstoffstrom, der mit der organischen Flüssigkeit bei einer niedrigeren Temperatur in einem Hilfsthermostaten gesättigt wurde, in den Trog geleitet. Eine einfache optische Übersetzung (durch einen Lichtzeiger) liefert eine zehnfache Vergrößerung der Bewegungen des Gleichgewichtsbalkens und der Wighelmy-Platte. Änderungen der Oberflächenspannung werden als Änderungen in der Stellung des Lichtzeigers abgelesen. Dem Apparat wird eine Genauigkeit von 0,05 dyn zugesprochen, und Oberflächenkonzentrationen können mit einer Genauigkeit von  $0,1 \cdot 10^{-10}$  Mol pro cm<sup>2</sup> gemessen werden. In weniger als einer halben Stunde wird das Gleichgewicht erreicht, und die Oberflächenspannungen bleiben 24 Stunden lang konstant.

Bauer, W. H., H. Raich und G. R. Rauscher-Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y. und Chem. Corps Techn. Command, Army Chem. Center, Md., **Ein abgeändertes Mobilometer zur Untersuchung der Gele aus Alaunseife und Benzol.**

Der weite scheinbare Viskositätsbereich der Alaunseifen-Benzolgele überschreitet den Bereich einzelner Instrumente der kapillaren oder Rotations-Typen. Die Verwendung eines Mobilometers, dessen Abmessungen von dem Chemical Corps genormt wurden, ermöglicht den Vergleich von Gelen, die sich in den Fließeigenschaften stark unterscheiden, in einem einzigen Instrument. Es wird gezeigt, daß Änderungen der Seifenzusammensetzung kennzeichnende Änderungen der mit dem Mobilometer erhaltenen scheinbaren Viskositäten ergeben.

Schubert, J. - Argonne National Labor., Chicago, Ill., **Radioaktive Isotopen.**

Die große Vielfalt von radioaktiven Isotopen und von Instrumenten, um Strahlung zu messen, gestattet es, kolloidchemische Probleme auf neue Art anzugreifen. Diese umfassen: 1. neue Methoden bei der Untersuchung der Gleichgewichte und der Kinetik der Oberflächenerscheinungen unter Einbeziehung der mono- und multimolekularen Schichten auf Flüssigkeiten und der Wechselwirkungen in den Oberflächen. 2. Reaktionen zwischen Kolloiden und Ionenaustauschern. 3. Den Stoffwechsel kolloider Bausteine verschiedener Dimensionen in lebenden Tieren und 4. den Mechanismus der Vergiftung sowohl anorganischer wie biologischer Katalysatoren durch winzige Mengen von Substanzen. Beschreibung der radiochemischen Technik und Versuchsergebnisse.

Milligan, W. O. - The Rice Inst., Houston, Texas, **Streudiagramme in der Kolloidchemie.**

Es wird eine kritische Würdigung der derzeitigen Verwendung und der Anwendungsgrenzen von Methoden der Röntgenstrahl- und Elektronenbeugung bei der Untersuchung anorganischer Kolloide gegeben.

Es ist wohl bekannt, daß die Röntgenstrahlen und die Elektronen die Oberfläche in einem solchen Maße durchdringen, daß die beobachteten Beugungsbilder gewöhnlich nur Aufschluß über die Struktur des Innern liefern, weniger über die der Oberfläche. Deshalb sind Schlüsse, die die Oberfläche betreffen, indirekt.

Die Methoden der Röntgenstrahlbeugung sind am nützlichsten bei der Identifizierung der in kolloiden Systemen vorkommenden chemischen Stoffe, bei der Entdeckung von Änderungen in solchen chemischen Verbindungen und bei der Bestimmung der Teilchengrößen und -verzerrungen.

Elektronenbeugungsmethoden sind besonders gut auf kolloide Systeme anwendbar, da die Elektronenstrahlen der üblichen Elektronenstrahlgeräte für Beugungsversuche Proben von größerer Dicke als die kolloider Dimensionen nicht durchdringen können. Die Möglichkeit, sehr schnelle Elektronen mit größerer Durchdringungskraft zu verwenden, wird erörtert.

Auch bei der Untersuchung der kolloiden Systeme erlangt die Beugung von Neutronen steigende Bedeutung.

Kittsley, S. L. - Marquette University, Milwaukee, 3, Wis., **Das Ammoniumamalgam.**

Die als Ammoniumamalgam bekannte Substanz wurde zuerst von Seebeck erhalten, kurz nachdem Davy die Darstellung des Natriums und des Kaliums angezeigt hatte. Unter Verwendung einer Quecksilberkathode stellte Seebeck das Amalgam aus angefeuchtetem Ammoniumkarbonat her. Später entdeckte Davy, daß das Ammoniumamalgam auch durch Reaktion von Ammoniumchlorid mit Natriumamalgam erhalten werden konnte.

Von vielen Forschern wurden beachtenswerte Untersuchungen über die Eigenschaften des Ammoniumamalgams ausgeführt, um seine Konstitution aufzuklären. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden drei Haupttheorien über die Natur des Ammoniumamalgams aufgestellt. Das sind:

1. Die Theorie von Le Blanc, daß es eine Verbindung eines metallischen Radikals NH<sub>4</sub> mit Hg ist.

2. Die Moissansche Theorie, daß es ein ammoniakalisches Hydrid des Quecksilbers ist.

3. Rich und Travers Theorie, daß es eine Lösung von NH<sub>4</sub> in Hg ist.

Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung der Eigenschaften des Ammoniumamalgams und eine Diskussion der Theorien über die Konstitution des Ammoniumamalgams und der in ihnen enthaltenen polemischen Argumente.

# Bericht über die 50. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Göttingen vom 3. bis 6. Mai 1951

F. H. Müller (Marburg/L.)

(Eingegangen am 21. Mai 1951)

Als Hauptthema hatte man diesmal „Physikalisch-chemische Probleme der Biologie“ gewählt. Es ist interessant, festzustellen, wie die Grenzgebiete und die wechselseitigen Beziehungen zu den Nachbarwissenschaften nun auch in der physikalischen Chemie immer mehr an Bedeutung gewinnen. Manches der angekündigten Einzelreferate hätte man noch vor einiger Zeit viel eher auf einer Kolloid-Tagung, als auf einer physikalisch-chemischen Tagung erwartet. Die zunehmende Erkenntnis der Bedeutung des gegenseitigen Wechselspiels und der Beziehung zwischen den verschiedenen Wissensgebieten erscheint uns als etwas sehr Wesentliches. In der Kolloid-Wissenschaft ist die Wechselbeziehung zu den Nachbargebieten wohl seit je besonders stark gepflegt worden. Aber auch die physikalische Chemie hat seit ihrem Bestehen zumindest physikalische und chemische Ergebnisse zugleich berücksichtigen müssen. Das Aufgreifen biologischer Probleme vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus ist darum nur eine selbstverständliche Weiterentwicklung, wie ja auch in den Themen z. B. der Faraday Society alle diese Fragestellungen schon frühzeitig behandelt wurden.

Es ist an sich auch unwichtig, ob z. B. Probleme der hochpolymeren Substanzen von Physikern, Chemikern, Biologen oder Kolloidikern bearbeitet werden, wichtig ist nur, daß sie bearbeitet werden. Man sollte allerdings nicht ganz vergessen, daß die Kolloidik wohl zunächst als erste auf die Bedeutung einer Erforschung dieser „kolloidalen“ Materie hingewiesen hat, und daß darum diese Probleme immer noch gleichermaßen kolloide Probleme bleiben, auch wenn sie nun langsam in ein exaktes Gewand gekleidet werden können. Und eine solche Weiterentwicklung glauben wir auch für andere Zweige der Kolloidwissenschaft voraussagen zu dürfen, die heute noch infolge ihrer Kompliziertheit stärker in den Anfangsgründen stecken.

So war also die diesmalige Bunsentagung eine Tagung, die in sehr weiten Kreisen, auch der Nachbarwissenschaften bis herüber zur Medizin, größtes Interesse finden mußte. Und so ergaben sich auch viele höchst anregende Diskussionen.

Für drei Vorgänge im biologischen Geschehen wurde die Möglichkeit des Funktionierens von Organen an klar übersehbaren physikalisch-chemischen Modellen behandelt.

So zeigte W. Kuhn (Basel), daß man aus Akrylsäure und Vinylalkohol hochpolymere Vulkanisate aufbauen kann, die auf  $pH$ -Änderungen mit Kontraktion in ähnlicher Weise reagieren, wie es die Muskelfasern im Körper auf Grund von Nervenreizen tun. Auch die erzeugte Kraft stimmt quantitativ mit der bei Muskelfasern überein, und selbst die Erscheinung der Ermüdung und Erholung („quick release“) ist an einem solchen System in analoger Weise feststellbar. Für die also zunächst rätselhafte Umwandlung von chemischer in mechanische Energie ist somit immerhin, und zwar auf Grund von bekannten Natur-

gesetzen, ein möglicher Weg zur Erklärung gefunden. Es ist etwas anderes, ob die Natur nun genau diesen realisiert; denn wie ein 2. Modell, das Aktomyosin-Modell von H. H. Weber, zeigt, gibt es mehrere.

In gleicher Weise ist das Modell der „eisernen Nerven“, das U. F. Frank (Göttingen), mit enddruckvollen Experimenten belegt, vorführte, eben nur ein Modell. Der Körper muß mit Hilfe von anderen Substanzen als mit Eisen und Salpetersäure sein Ziel erreichen. Aber es ist höchst instruktiv, zu sehen, wie die Passivierung von Eisen, mit der sich seit längerem F. Bonhoeffer eben schon im Hinblick auf diese Analogie beschäftigt hat, ein Modell aufzubauen gestattet, das die Vorgänge in den Nerven in vielen, ja in fast allen Zügen zu imitieren erlaubt. Die elektrischen Nebenerscheinungen sind die gleichen, wie wir sie von physiologischen Forschungen her kennen, und es läßt sich kontinuierliche und saltatorische Erregung nachbilden. Man kann sogar aus solchen Eisendraht-Schaltungen aufbauen, die erhöhte Potentialdifferenzen zu erzeugen gestatten, und die verstehen lassen, wie es in den elektrischen Organen von Zitterrochen zu den bekannten hohen elektrischen Spannungen kommen könnte.

Ein bisher noch ungelöstes Problem war es, wie eine Körperzelle es gegen den osmotischen Druck von vielen Atm. in der Niere fertig bringt, die hohe Konzentrierung des Harnes zu erreichen. B. Hargitay (Basel) zeigte, wie hier ein Multiplikationsverfahren zum Ziele führt. Die einzelne Zelle braucht also nur gemäß den in der un belebten Natur gültigen Gesetzen arbeiten zu können, um in Zusammenwirkung vieler Zellen diese sonst nicht verständliche Leistung zustande kommen zu lassen. Aus der Anatomie der Niere ließ sich zeigen, daß tatsächlich ein analoger Mechanismus verwirklicht zu sein scheint (Henle'sche Schleifen).

Im Eröffnungsvortrag teilte O. Warburg (Berlin-Dahlem) seine neuesten Ergebnisse über die Photosynthese an Algen mit. Es war hierbei besonders instruktiv, die besondere Untersuchungstechnik kennen zu lernen.

Weitere Vorträge tangierten das Gebiet der Kolloidik noch stärker als das Kuhnsche Hochpolymeren-Muskelmodell, so z. B. die Ausführungen von T. Teorell (Uppsala) über Membrandurchlässigkeit, die Bildung organischer Siliziumverbindungen im Körper von L. Holzapfel (Berlin-Dahlem), die letzten Endes mit Anlaß zur Entdeckung der Klasse der Silikone war, die Betrachtungen von G. V. Schulz (Mainz) über die Entstehung der außerordentlich regulär gebauten Makromoleküle im Organismus, speziell der Proteine. Dieses ist nicht zuletzt eine thermodynamische Frage, eine Frage nach der Möglichkeit des Aufbaues derart hochgeordneter Strukturen (Entropie!). Allgemeiner wurde von R. Haase (Marburg/L.) die Bedeutung des 2. Hauptsatzes an Hand einer These von Prigogine über Entropieerzeugung (Thermodynamik irreversibler Prozesse) behandelt.

Die Struktur von Faserproteinen mit interessanten Folgerungen über ihre Entstehung aus globularen mittels röntgenographischer und UV-Absorptions-Messungen behandelte O. Kratky (Graz), der auch die in der Kolloid-Z. 121, 1, 1951 ausführlich mitgeteilten Überlegungen über die Theorie der Deformationsvorgänge bei Zellulose nochmals vortrug. Zusammenhänge von mechanischen Eigenschaften und molekularem Feinbau biologischer Systeme behandelte K. H. Meyer (Genf) insbes. an Proteinen.

Weitere Vorträge betrafen Zellteilung [H. Lettré (Heidelberg)], Proteinlösungen [E. A. Molven, Hughes (Cambridge), M. Dialer (Basel)] (Serumproteine), die Anwendung von Isotop-Indikatoren zur Entscheidung von Diffusion und aktivem Transport (mit Arbeitsleistung der Zelle) durch Membranen [H. Ussing, (Kopenhagen)], Verfolgung des Verbleibes von radioaktivem Phosphor bei Zellteilungen [A. H. Friedrich-Freksa (Tübingen)], Kinetik der Bildung der Zahnoberflächenschichten bei Zähnen [A. Knappwost (Tübingen)] und Untersuchungen an Bakteriophagen [C. Bresch (Göttingen)]. Die Vorträge von

V. Freise (Göttingen) über die Bildung der Ferrozinkkupfermembran und von I. T. Davies (London) über elektrische Potentiale an Filmen zwischen Öl-Wasser mit schwingender Meßplatte (Proteine als gespreitete Substanzen) sind schon fast rein kolloide Themen.

In einer zweiten Vortragsreihe wurden neben speziellen physikalischen Referaten auch einige gehalten, die für den Kolloidiker von Interesse sind. So konnte A. Münster (Frankfurt/M.) eine allgemeinere Theorie der Phasenumwandlung aufstellen. Jenckel (Aachen) teilte interessante Ergebnisse über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen mit, die sicher bei Überlegungen über die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Hochpolymeren wichtige Einblicke gestatten werden. E. Krücke (Marburg) referierte über die Weiterentwicklung einer Meßmethode der Diffusion von Rögner [(s. Kolloid-Z. 105, 110 (1943); 118, 10 (1950)] in Anwendung auf organische Substanzen.

Die Tagung war sehr gut organisiert und verlief außerordentlich harmonisch.

## Bücherbesprechungen

**Praktikum der Kolloidchemie. Als Einführung in die Arbeitsmethoden.** Von H. Thiele-Kiel. XII, 227 Seiten mit 121 Abb. (Darmstadt 1950, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff). Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—.

Das altbekannte kolloidchemische Praktikum von Wo. Ostwald vermittelte erstmals eine Übersicht über die Mannigfaltigkeit belehrender Versuche aus allen Gebieten dieses Forschungsbereiches. Es ist nicht allein geliebt und hat u. a. in dem vorliegenden Praktikum einen Nachfolger gefunden, in dem Bewährtes übernommen und manches Neue hinzugefügt worden ist, wobei neben der Beschreibung der Versuche selbst auch kurze theoretische Einführungen nicht fehlen. Da in Deutschland gegenwärtig ein ausgesprochener Mangel an zeitgemäßen Büchern für den Unterricht in der Kolloidchemie besteht, ist das Erscheinen dieses mit frischen Zügen ausgestatteten Laboratoriumsbuches zu begrüßen, denn die älteren Werke machen nun notwendig einen schon etwas verstaubten Eindruck. — Die Themenauswahl ist vielseitig, nimmt aber Bedacht auf die normalerweise zur Verfügung stehenden experimentellen Hilfsmittel. Erwünscht wäre die quantitative Behandlung auch der Adsorption eines Gases, größere Ausführlichkeit bei Bestimmungen der Oberflächenspannung, ebenso im präparativen Anfangsteil ein entschiedenerer Hinweis auf den Unterschied geschützter und ungeschützter Sole im Sinne Zsigmondys. Erfreulich ist der Einschlag physiologisch-biochemischer Themen, Berücksichtigung der Chromatographie, des Ionenaustauschs, der katalytischen Verbrennung von Oxalsäure usw., so daß auch nur für eine Auswahl von Versuchen in mannigfacher Hinsicht Anregungen geboten sind.

L. Hock (Marburg/L.)

**Physical chemistry of high polymer systems.** (Physikalische Chemie von hochpolymeren Systemen). (Hochpolymere; Band II). Von H. Mark-

Brooklyn, N.Y. und A. V. Tobolsky-Princeton, N. Y. 506 S., zahlr. Abb. (New York u. London 1950, Interscience Publ.). Preis: geb. \$ 6,50.

Das vorliegende Buch ist die zweite, stark vermehrte Auflage der Ausgabe von 1940. Besonders erweitert sind hierbei die Kapitel über das thermodynamische und mechanische Verhalten der Hochpolymeren.

Zunächst werden an Hand von Betrachtungen über Eigenschaften der kleinen Moleküle die Beziehungen von Eigenschaften und molekularer Struktur und die Möglichkeit ihrer wissenschaftlichen Aufklärung geboten. Die Gesetze der kleinen Moleküle werden dann auf die Makromoleküle angewendet. Die Unterscheidung inner- und zwischenmolekularer Kräfte, die Hinzunahme von sekundären Valenzen führen zur Erklärung der Grundphänomene der Makromoleküle: Schmelzen, Kristallisation, Löslichkeit usw. Behandelt ist sowohl der feste als der gelöste Zustand. Der Reaktionskinetik sowie dem Abbau sind ebenfalls besondere Kapitel gewidmet.

Das Buch ist geeignet, dem Leser einen ersten Eindruck über die möglichen gesetzmäßigen Zusammenhänge durch Anwendung der Regeln der kleinen Moleküle auf die Hochpolymeren zu vermitteln. Vollkommen konsequent erscheint jedoch dem Referenten die Durchführung nicht. Insbesondere ist ein relativ großer Teil des verfügbaren Platzes den kleinen Molekülen gewidmet, wobei die Möglichkeiten der Übertragung auf die Hochpolymeren dann zuweilen nur angedeutet sind. Beispiele hierfür: Die Dipoltheorie und der Kerr-Effekt (letzterer im Hinblick auf Hochpolymere gar nicht angewendet!).

Wenn so dem Kenner der Materie das Buch vielleicht weniger als erwartet bietet, so kann es für den mehr Außenstehenden in seiner Art doch eine vorzügliche Einführung in den Problemkreis der physikalischen Chemie der Hochpolymeren darstellen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

**Macromolécules et matières plastiques.** (Makromoleküle und plastische Stoffe). Von J. Duclaux-Paris. 200 Seiten mit mehreren Abb. (Paris 1950, Presses Universitaires de France). Preis brosch. fr. 400.

Der in der Kolloidchemie bekannte und geschätzte Verfasser wendet sich in diesem kleinen Band 10 der Reihe einer Sammlung „Lebendige Wissenschaft“ an einen etwas breiteren Leserkreis. Aber das Niveau der Schrift ist so beachtlich, daß für einen gebildeten Laien manche Vorkenntnisse verlangt werden. Gliederung und Art der Darstellung sind klar und verständlich. Das ganze ist ein Versuch, die Kolloidchemie einmal anders anzufassen, und zwar beginnt Duclaux bei der Zellulose, dem Zelluloid und dem Kautschuk, um über den Begriff des Moleküls zu den Kolloiden und von dort zum Makromolekül zu gelangen. Zunächst wird die Bildung der Makromoleküle durch Polymerisation, Kondensation und Kopolymerisation behandelt. Die Struktur der Kunststoffe, ihre Eigenschaften wie Löslichkeit, Gelbildung, Koazervation, Viskosität, Diffusion, Ultrafiltration, Doppelbrechung werden kurz erläutert. Die Mizellgewichte werden behandelt. Ausführlichere Kapitel über Quellung, festen Zustand, optische Eigenschaften und Reaktionen sind zu finden.

Den Schluß bilden kurze Hinweise auf die technischen Anwendungen der Kunststoffe als Textilfaser, Film, Glas, Isoliermittel, chemisch beständiges Material, Lack, Permutit nebst einer Statistik und Andeutung der Wege zu einer weiteren Verwertung.

Gegenüber der Auffassung des Verfassers S. 42 hält Ref. an der Ostwald-Systematik und daran fest, daß die Eukolloide oder nach Staudinger Makromoleküle genau so zur Kolloidchemie gehören wie die Mikrokristalle. Das allen gemeinsame ist nicht die Darstellung, sondern der besondere Zerteilungsgrad, die bevorzugte kolloide Dimension.

H. Thiele (Kiel)

**The structure of matter.** (Struktur der Materie). Von F. O. Rice und E. Teller-Chicago. 2. Druck, 361 Seiten. (New York 1949, J. Wiley & Sons, Inc., London, Chapman and Hall. Preis geb. \$ 5.

Mit diesem Buch beginnt eine Reihe von Monographien aus dem Gebiet der Struktur der Materie zu erscheinen, deren Herausgeber Maria Goeppert-Mayer ist. Der Band ist als Einführung in die Reihe gedacht; dementsprechend umfaßt er das gesamte Gebiet der Atomphysik im weitesten Sinne, angefangen vom Wasserstoffatom über den Aufbau der Atome und Moleküle, den festen Zustand und die magnetischen Eigenschaften der Materie bis zur Kernphysik (diese etwa 40 Seiten) und Astrophysik (20 Seiten). Es wird also der ganze Geltungsbereich der Quantenmechanik überspannt.

Entsprechend dem einführenden Charakter sind die Verfasser sehr darum bemüht, alles Eingehen auf mathematische Einzelfragen zu vermeiden. Dies entspricht, soweit es überhaupt möglich ist, dem bekannten Stile Tellers, der es immer versteht, die physikalischen Grundgedanken herauszuarbeiten. Auch die Partnerschaft des Chemikers Rice deutet in die gleiche Richtung. Die Entmathematisierung geht so weit, daß die Ver-

fasser mit einigem Stolz im Vorwort feststellen, daß nicht einmal die Schrödingergleichung im Buche vorkommt. Das bedeutet natürlich nur, daß die Wellenfunktionen hingeschrieben werden, ohne zu beweisen, daß sie Lösungen der Schrödingergleichung sind. Da meist nur qualitative und anschauliche Züge der Wellenfunktionen benutzt werden, gelingt das Verfahren vortrefflich, und lediglich in der Theorie der chemischen Bindung, wo die unanschaulichen Symmetrie-Eigenschaften der Eigenfunktionen die entscheidende Rolle spielen, muß der Rahmen überschritten werden.

Das Buch kann als Einführung für Physiker und Chemiker nachdrücklich empfohlen werden.

Flügge (Marburg/L.)

**Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften,** Bd. 22 und 23 (Teilausschnitt). Herausgeber: S. Flügge-Marburg/L. und F. Trendelenburg-Freiburg/Br. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949/50, Springer-Verlag).

In beiden Bänden sind u.a. Berichte enthalten, die die Kolloid-Wissenschaft eng tangieren. — So dürfte das Kap. über Röntgenbestimmungen der Atomanordnung in flüssigen und amorphen Stoffen von R. Glocker (14 S.) hierzu gehören. Die Grundlagen der Behandlung von Strukturen „geordneter Unordnung“ (Ref.) werden dargestellt und auf amorphe Metalle, glasigen Alkohol und Silikatgläser angewandt. Man vermißt die immerhin schon vorhandenen Ansätze für rein amorphe Hochpolymere, für die diese Forschung jetzt gerade wichtig zu werden beginnt. Im selben Band (22) berichtet H. O. Kneser über molekulare Schallabsorption und Dispersion (60 S.). Selbst ein ausgezeichnete Kenner und Bearbeiter, gibt er einen wohl vollständigen Überblick über das Erreichte (vgl. auch das ausgiebige Lit.-Verz.). Man vermißt jedoch die Erwähnung der engen Beziehung zur sogenannten elastischen Dispersion bei den Hochpolymeren. Wenn auch dieses neue und weite Gebiet kaum eingeschlossen werden konnte, so sollte doch wenigstens klar ausgedrückt sein, daß es praktisch dasselbe behandelt, nur für einen anderen, niederen Frequenzbereich. In Analogie zu den dielektrischen Erscheinungen käme dann ebenfalls zum Ausdruck, daß bei Gasen insb. die Absorption mit den Übergängen zwischen definierten Zuständen gegeben ist, bei Flüssigkeiten und erst recht den Hochpolymeren aber die Verallgemeinerung im Sinne der Eyringschen Betrachtungsweise das Naheliegende ist. — Das 103 S. lange Ref. von A. Schoch über Schallreflexion, -Brechung und -Beugung (Bd. 23) gehört zum Vorhergehenden insofern hinzu, als es Definition, phänomenologischen Verlauf und experimentelle Technik behandelt. Bei der stark zunehmenden Bedeutung von Schall- und Ultraschalluntersuchungen für kolloide Erscheinungen wird es für experimentelle Arbeit die Einführung in dieses Gebiet sein können. — Ein ganz anderes Thema, die Seignettesalzelektrizität (-dielektrizität?) von H. Baumgartner, F. Jona und W. Känzig (42 S.), faßt die bisherigen Erkenntnisse auf diesem außerordentlich interessanten Gebiet zusammen, das das dem Ferromagnetismus analoge Phänomen auf dielektrischem Gebiet betrifft. (Mit wohl fast vollständig neuerer Lit.). Dieses im Augenblick dem Kolloid-Wissenschaftler noch weniger nahestehende Gebiet sollte im Hinblick auf das Verhalten von Stoffen (Solen und Konglomeraten) in elektrischen und Schallfeldern Beachtung finden.

F. H. Müller (Marburg/L.)

**Principles of physics.** (Prinzipien der Physik). Von F. W. Sears. 3 Bände, 1330 Seiten mit 956 Abb. (Cambridge, Mass. 1947 u. 1949, Addison-Wesley Press, Inc.). Preis: \$ 17.—.

Das Buch stellt einen zweijährigen Einführungszyklus in die Physik dar. Es ist, wie sein Titel besagt, mit besonderer Betonung der Grundprinzipien abgefaßt, mit absichtlicher Zurückdrängung des Geschichtlichen und der praktischen Anwendung. Im ersten Band werden Mechanik, Wärme und Schall, im zweiten Elektrizität und Magnetismus und im dritten die Optik behandelt, wobei die moderne Physik an den entsprechenden Stellen Berücksichtigung findet. Die mathematischen Voraussetzungen sind nicht hoch, die Darstellungsart ist ein Gemisch aus Theorie und Experiment. Zur Nachprüfung des Verständnisses sind Übungsaufgaben eingestreut. Neben dem cgs-System wird das mkg/sec.-System als technisches Anwendungssystem und das englische System verwendet.

Das dreibändige Werk stellt für Anfänger eine bequeme Einführung in das Gesamtgebiet der Physik dar.

F. H. Müller (Marburg/L.)

**Ion exchange, theory and application.** (Ionen-Austausch, Theorie und Anwendung). Herausgegeben von F. C. Nachod. New York. XII, 411 Seiten. mit zahlreichen Abb. (New York 1950, Academic Press, Inc.). Preis geb. \$ 8,50.

Ionenaustauschvorgänge an Grenzflächen der verschiedensten Arten spielen in Wissenschaft und Technik eine wichtige Rolle. Es ist daher begrüßenswert, daß der Autor unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen dieses Gebiet einer umfassenden Behandlung unterzogen hat. So werden nicht nur Fragestellungen allgemein-wissenschaftlicher Art, beispielsweise physikalisch-chemischer oder kolloidchemischer Forschungsrichtung, sondern ebenso auch analytische und technisch-angewandte Probleme behandelt. — Die Verwendung von Austauschern in biochemischen und physiologischen Studien hat in der letzten Zeit mehr und mehr an Bedeutung zugenommen. Da es sich um die Erschließung von z. T. noch unbekannten Vorgängen handelt, sind neue Untersuchungsmethoden erforderlich, unter denen sich die Austauschadsorption als eine Erfolg versprechende Methode bereits erwiesen hat. Auch in der Analytik komplizierterer organischer Verbindungen, wie Bestimmung und Gewinnung pflanzlicher Alkaloide oder Trennung und Differenzierung von Aminosäuregemischen, wurde die Austauschadsorption bereits mit Erfolg angewandt. — Das Buch kann dem Wissenschaftler wie Praktiker empfohlen werden. Es wird ihm manche Anregung vermitteln.

H. Erbring (Köln)

**Twelve lectures on theoretical rheology.** (12 Vorlesungen über theoretische Rheologie). Von M. Reiner-Haifa, 162 Seiten mit 54 Abb. (Amsterdam 1949, North-Holland Publishing Co.). Preis geb. hfl. 9,—.

Die zwölf Vorlesungen bilden die Grundlage für das umfassendere Werk von Reiner über Deformation and Flow (Besprechung s. Kolloid-Z. 121, H. 1/2, S. 100). Die vorliegende Einführung ist mathematisch etwas anspruchsvoller als das Hauptwerk, dadurch, daß Tensorrechnung benutzt wird. — Das Gebiet der Fließkunde umfaßt Formänderung und Strömung als Grenzgebiete. Die Grundlagen der Festigkeitslehre nehmen etwa den hal-

ben Umfang des Bandes ein. Damit ist von vornherein der ingenieurwissenschaftliche Charakter der Vorträge von Reiner festgelegt. Durch das bewußte Ausschließen jeglicher thermodynamischer und statistischer Ansätze und das rein phänomenologische Vorgehen wird diese Einstellung noch stärker betont. — Der zweite Teil des Buches baut sich im wesentlichen auf Modellbetrachtungen auf. Nach Kelvin, Maxwell und Bingham läßt sich das Zusammenwirken je zweier Grundeigenschaften, nämlich das elastische, plastische und viskose Verhalten der Stoffe, durch einfach aufgebaute Modelle veranschaulichen und erfassen. Auch strukturviskose Eigenschaften können derart dargestellt werden. Das sorgfältige Herausarbeiten der sich hieran anknüpfenden Grundlagen ist einer der Hauptverdienste des Verfassers. — In straffer Weise wird ein Überblick über die Fließkunde gegeben, die als Einführung auch dem Kolloidfachmann und Verfahrenstechniker empfohlen werden kann.

F. V. A. Engel (Frankfurt/Main)

**A. S. T. M. Standards on textile materials.** (Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). 572 Seiten mit zahlreichen Abb. (Philadelphia 1950, American Society for Testing Materials). Preis br. \$ 4,50.

Gegenüber dem vorangegangenen Jahr sind trotz gleichem Seitenumfang einige Untersuchungsmethoden neu hinzugekommen (unter gleichzeitigem Wegfall der bisher gebrachten Aufsätze). Es sind z. B. außer einer mechanischen Strumpfpfprüfmethode und einer Prüfung von Bodenbelag auf Insektenbeständigkeit neu eine Untersuchung durch Verkleben verbundener Fäden, eine (elektrische) Magnetitbestimmung in Asbestfaser für Isolierzwecke sowie Prüfvorschläge für sog. mechanische Schichtfilze. Erweitert wurde auch die Liste der Definitionen von Fachausdrücken. Im ganzen hat sich verhältnismäßig wenig geändert. Der vorherrschende Eindruck ist, daß die Standards sich allmählich zu einer bleibenden Form abrunden, was ja auch ihrer Bestimmung entspricht. Die hier vorliegende wertvolle Normungsarbeit wird sicher später einmal einen Hauptbeitrag zu der heute leider noch fehlenden internationalen Normung liefern, für welche die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen längst gegeben sind.

Sippel (Freiburg i. Br.)

**Zement.** Von F. Weckert. 3., völlig Neubearb. Aufl. von W. A. Kaminsky-Nienburg/Saale. (Technische Fortschrittsberichte Band 25, herausgegeben von B. Rassow-Leipzig). (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff) XII, 230 Seiten, 93 Abbildungen. Preis: brosch. DM 12,— geb. DM 13,—.

Die vorliegende 3. Auflage ist von der 2. (1942) nur wenig verschieden. Die Neubearbeitung und Erweiterung erstreckt sich in der Hauptsache auf Literaturhinweise der Jahre 1942/44 und 1948/49 und auf die Erneuerung einiger Abbildungen. Der Inhalt behandelt nahezu ausschließlich die Technologie der Zemente, die sehr eingehend, klar und übersichtlich besprochen wird. Dabei nimmt die Technologie des Portlandzementes den weitaus größten Raum ein, während Hüttenzemente, Ton-erde- und Spezialzemente nur kurz abgehandelt werden. Nur sehr kurz besprochen wird vor allem auch die Konstitution des Klinkers; die neuere deutsche und amerikanische Literatur

ist hierbei kaum berücksichtigt. Der Anhang bringt die Prüfnormen DIN 1164, 1167, 4207 mit ihren Prüfvorschriften, von denen die hauptsächlichsten auch im Hauptteil des Buches eingehender beschrieben werden. Das Buch von Wecke hatte in seiner 1. und 2. Auflage eine gute Kritik. Es besteht kein Zweifel, daß auch die 3., von Kaminsky besorgte Auflage ein wertvolles Hilfsmittel der zusammenfassenden Zementliteratur darstellt. E. Gruner (Mettlach/Saar)

**Staub.** Herausgegeben vom Staubforschungsinstitut des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften e.V. unter Beteiligung des Fachausschusses für Staubtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure. Heft 22. (15. 10. 1950). 140 S. (Düsseldorf 1950, Deutscher Ingenieur-Verlag G. m. b. H.). Preis DM 9,—.

Mit dem 22. Heft, dem ersten nach dem Kriege, wird die Schriftenreihe „Staub“ fortgesetzt. Aus der „Staubbekämpfungsstelle“, der alten Herausgeberin, ist das Staubforschungsinstitut geworden, und der Wunsch nach engerer Zusammenfassung und gegenseitiger Durchdringung von Technologie und Hygiene des Staubes haben dazu geführt, daß sich nun der „Fachausschuß für Staubtechnik beim VDI“ an der Herausgabe der Hefte beteiligt. Die Hälfte der ca. 140 Seiten des Heftes sind angefüllt mit guten und ausführlichen Referaten. Das ist zu begrüßen, weil die Staubforschung — sie ist beinahe so feindispers und über so weite Gebiete verstreut wie der Staub selber — die Lücken besonders spürt, die Kriegs- und Nachkriegstrennungen haben entstehen lassen. Weil der Umfang des Schrifttums die lückenlose Berichterstattung in Form von Einzelreferaten nicht mehr gestattet, plant die Schriftleitung (sie liegt in den Händen von A. Lämmert), in Zukunft häufiger Sammel-

referate zu bringen. Diese Absicht wird jeder Fachmann begrüßen, besonders dann, wenn aus den Sammelreferaten neben den Namen der Autoren auch die Fundorte der einzelnen Originalarbeiten zu entnehmen sind. Der Textteil des Heftes bringt: H. Buckup-Bochum und K. G. Schmidt-Bonn, Die gesundheitsgefährlichen Staube mit besonderer Berücksichtigung der lungenschädigenden Stoffe. Überblick über den Stand der Forschung. A. Löbner, Leitstaube als Hilfsmittel bei der optischen Analyse von Staubpräparaten. Mitteilungen aus der Praxis. G. Ljunggren und T. Wilner-Stockholm, Nife Aerosolindikator, ein neues Hilfsmittel für Schnellprüfung des Staubgehaltes der Luft. H. Kohn und H. W. Gonell, Schüttungskenngrößen staubförmiger (disperser) Stoffe und ihre Messung. R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.)

**Entdeckung der Elemente, mit Biographien ihrer Entdecker.** Von E. Pilgrim-Stuttgart. 432 Seiten mit 26 Abb. (Stuttgart 1950, Mundus-Verlag). Preis geb. DM 9,60.

Das Buch ist eine Einführung in ein sehr interessantes Kapitel aus der Geschichte der Chemie. Etwa die ersten 80 Seiten behandeln die Kenntnis der chemischen Elemente vor 1700, weitere 80 Seiten das 18. Jahrhundert. Das 19. Jahrhundert mit 170 Seiten enthält eine eingehende Würdigung der seltenen Erden (50 S.) und der Edelmetalle (14 Seiten). Unser eigenes Jahrhundert (65 S.) steht überwiegend im Zeichen der radioaktiven Entdeckungen von Marie Curie bis zu den Transuranen. Die Darstellung ist flüssig und enthält eine Menge historischer Einzelheiten, die auch der Fachmann kaum anderswo zusammengestellt findet. Die Biographien ergänzen das Bild in anschaulicher Weise.

Flügge (Marburg/L.)

## Referate

### II. Chemie und Mineralogie

#### a) Physikalische Chemie

Mukherjee, A. K.-Kalkutta, Über die Beziehung zwischen der Fluidität von Flüssigkeiten und der Temperatur. (J. Ind. Chem. Soc. 26, 493, 1950). (4 $\frac{1}{4}$  S.).

In der von Batschinski angegebenen Gleichung  $\varphi = C(V - V_s)$  (1),  $\varphi$  = Fluidität; C eine Konstante; V,  $V_s$  das Molvolumen der Flüssigkeit bei der betr. Temperatur bzw. im festen Zustand) wird eine lineare Abhängigkeit zwischen der Fluidität und dem freien Volumen in der Flüssigkeit angenommen. Verf. führt in diese Gleichung den thermischen Ausdehnungskoeff.  $\alpha$  ein und erhält eine lineare Beziehung zwischen  $\varphi$  und  $e^{\alpha T}$ ;  $a + b\varphi = e^{\alpha T}$ , (2) wobei  $a = e^{\alpha T_s}$  und  $b = e^{\alpha T_s}/CV_s$ . Die Beziehung wird an Hand von Messungen der Viskosität und des Ausdehnungskoeff. an 60 verschiedenen Fl. geprüft. Aus den experimentellen Werten werden nach Gl. (2) die  $T_s$ - u.  $V_s$ -Werte ermittelt;  $T_s$  ist i. a. kleiner als die Schmelztemperatur. Die aus  $V_s$  berechneten Molekülradien stimmen befriedigend mit anderweitig gewonnenen Daten überein. Wie an fünf verschiedenen Beispielen gezeigt wird, ist innerhalb homologer Reihen der Ausdruck  $\alpha \cdot T_s$  konstant.

Leugering (Kelheim/D)

#### c) Mineralogie

Bloch, J.-M.-Nancy, Einwirkung des Zerreibens auf die kristalline Struktur und auf die Eigenschaften von Montmorillonit. (Bull. Soc. Chim. France 9—10, 774, 1950). (7 S.).

Beim trockenen Zerreiben von (elektrodialysiertem) Montmorillonit in einem von Urion und Golovtchenko (Bull. Soc. Chim. Biol. 22, 203, 1940) beschriebenen Apparat zeigt sich nach etwa 10 Tagen ein stark vermindertes Kationenaustauschvermögen, und nach etwa 500 Std. verliert der Bentonit die Fähigkeit, Kationen zu binden und auszutauschen. Gleichzeitig werden  $Al^{+++}$ - und  $Mg^{++}$ -Ionen frei gemacht, die sich zu einer neuen aluminatähnlichen Verbindung  $Al_2O_3 \cdot 4MgO$  vereinigen, wobei ein Teil des innerkristallinen Wassers des Bentonites aufgenommen wird. Sie ist in verdünnten Säuren unlöslich. Während nach einer Reibzeit von 160 Std. noch alle charakteristischen Röntgeninterferenzen des Montmorillonites vorhanden sind, erweist sich das Debye-Scherrer-Diagramm des 700 Std. lang geriebenen Bentonites als das eines amorphen Stoffes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

#### d) Organische Chemie

Cowan, J. C.-Peoria, Ill., Isomerisierung und Umesterung von Fetten. (J. Amer. Oil Chem. Soc. 1950, 492). (7 $\frac{1}{2}$  S.).

Der Verfasser gibt einen Überblick über die Modifizierung trocknender Öle durch Umesterungs- und Isomerisierungsreaktionen. Der Mechanismus, die Katalysatoren und die neuere Entwicklung werden erörtert.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

### III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

#### a) Physik

Gaertner, H.-Bonn, **Die Durchlässigkeit der getriebenen Atmosphäre für ultrarote Strahlen.** (VDI-Z. 93, 113, 1951) (6 S.).

Behandelt wird die Schwächung des Lichtes in der wolken- und nebelfreien Atmosphäre und im Nebel. Die Überlegenheit der ultraroten Strahlung bei der Durchdringung von trüben Medien wird erst dann wirksam, wenn ihre Wellenlänge größer als die Durchmesser der streuenden Teilchen des trüben Mediums ist. Diese Überlegenheit kann mittels Fern-Phototheodoliten und Überfernkameras zur Fern-Vermessung und -Photographie ausgenutzt werden.

F. Peters (Hagen)

### IV. Grenzflächenforschung

#### a) Adsorption, Chromatographie

Smith, H. A. und B. R. Hurley, **Adsorption von Fettsäuren auf Gasruß. Berechnung der Teilchengröße.** (J. Phys. Coll. Chem. 53, 1409, 1949).

Eine Reihe handelsüblicher Gasröße (Lampenruß) wurden zur Adsorption einer Anzahl von Fettsäuren, die in entsprechenden Lösungsmitteln gelöst waren, bei 25° C benutzt; zur Untersuchung wurden Essig-, Behenol-, Caprin-, Laurin-, Palmitin- und Stearin-Säure herangezogen. Die gefundenen Oberflächeninhalte, für die der Querschnitt der Säuremoleküle mit 20,5 Å<sup>2</sup> eingesetzt wurde, entsprachen den nach anderen Methoden gefundenen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

#### b) Oberflächeneigenschaften

Bikerman, J. J. und Merck u. Co.-Rahway, N. J., **Gleitung von Tropfen auf Oberflächen verschiedener Rauigkeit.** (J. Coll. Sci. 5, 349, 1950). (10¼ S.).

Die phänomenologische Untersuchung der Gleitung von Wassertropfen (0,05 bis 0,4 ccm Volumen) auf Stahlplatten führt zu folgendem Grenzfall: Ein Tropfen vom Gewicht  $W$  gleitet bei Neigung der Platte um einen bestimmten Winkel  $\alpha$  mit konstanter Geschwindigkeit abwärts. Er erleidet dabei eine Deformation in die Länge. Seine Breite  $w$  stellt sich nach der Gleichung  $W \cdot \sin \alpha = k w$  ein, worin  $k$  eine Konstante ist.  $k$  ist von der Größenordnung 10–100 g · sec<sup>-2</sup> und ist der Rauigkeit der Platte symbat.

H. Corte (Mannheim)

#### d) Heterogene Katalyse

Hill, F. N. und P. W. Selwood-Evanston, III., **Struktur und Aktivität von auf Trägern aufgetragenen Nickel-Katalysatoren.** (J. Amer. Chem. Soc. 71, 2522, 1949).

Aus magnetischen Messungen und quantitativer Reduktion von auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgetragtem Nickel-oxd folgt, daß bei niederen Konzentrationen des

Nickels (bis zu 10%) der größte Teil im dreiwertigen Zustand vorliegt, womit ein weiterer Fall der „Valenzinduktivität“ gefunden worden ist. Entsprechende Messungen an den Systemen Ni-Oxyd-Mg-Oxyd und Ni-Oxyd-Rutil machen es wahrscheinlich, daß auch hier Valenzinduktivität vorliegt. Für diesen Bereich niederer Konzentration wird aus Sorptionsmessungen von CO auf eine Ni-Schichtdicke von durchschnittlich 2 Atomlagen geschlossen. Die spez. Magnetisierung und die katalytische Aktivität nehmen in diesem Konzentrationsbereich mit der Konzentration zu (die katalytische Aktivität sprunghaft um etwa das fünffache), woraus gefolgert wird, daß die katalytische Wirksamkeit gebunden ist an eine Mindestgröße der Ni-Teilchen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

### VI. Hochpolymere Stoffe

#### a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Jermolenko, N. F. und S. A. Lewina, **Einfluß der Nichtlösungsmittel auf die Struktureigenschaften der Lösungen von Azetylzellulose.** (Kolloid, Shurnal 12, 256, 1950, russ.).

Aus der Veränderung der relativen und Strukturviskosität und der Lichtstreuung der Azetonlösungen von unfractioniertem Azeton oder dessen 1. und 2. Fraktion bei Zugabe von Benzol, Äthylalkohol, Wasser, Xylol, Toluol oder Chloroform wird der Koagulationsmechanismus der Hochpolymeren ermittelt. Die relative Viskosität und die Lichtstreuung gehen in allen Fällen (außer bei Wasser) durch ein Minimum. Bei Zugabe von Xylol ist die Abnahme der relativen Viskosität sehr gering. Für das Absinken der beiden Größen ist neben der Desolvation des Zelluloseesters die doppelte Solvation sowohl durch Azeton als auch die Moleküle des Fällungsmittels verantwortlich, die zur teilweisen Desaggregation oder Desassoziierung der Azetylzellulosesteilchen führt. Die weitere Zugabe des Nichtlösungsmittels führt zur Assoziation der Teilchen infolge der starken Desolvation. Gleichzeitig mit der Entfernung der Azetonmoleküle erfolgt eine geringe Solvation durch das Nichtlösungsmittel. Relative Viskosität und Lichtstreuung steigen an. Bei Äthylalkoholzugabe liegt bei der 2. Fraktion infolge ihrer größeren Löslichkeit und Beständigkeit das Minimum bei 30% Alkohol statt bei 20% bei der 1. Fraktion und dem unfractionierten Produkt. Die Koagulation tritt bei Zugabe von 20% Benzol, 40% Wasser, 15% Xylol und 13% Chloroform ein. Bei großen Mengen Nichtlösungsmittel wird die Strukturierung der Azetylzellulose verstärkt. Infolge der geringen Stabilität der gebildeten Strukturen fällt der Zelluloseester aus. Die Strukturviskosität der 2proz. Azetylzelluloselösung in Azeton zeigt bei Zugabe wechselnder Mengen Nichtlösungsmittel bis zur Koagulationsschwelle eine Abweichung vom Poiseuilleschen Gesetz. Selbst in den Lösungen mit minimaler Viskosität und minimaler Lichtstreuung liegt eine Struktur-bildung vor.

Lebtag (Berlin)

#### d) Elastomere und Weichmacher

Salomon, G.-Rubber-Stichting, Delft, Holland, **Kautschukgifte und Antioxydantien.** (Rev. Gén. Caoutch. 27, 659, 1950).

Oxydationsvorgänge werden beim Kautschuk durch Schwermetallsalze (Cu, Mn, Co, Fe), durch

organische Peroxyde und durch in der Luft spurenweise vorhandenes Ozon beschleunigt. Beim Cu beruht dieser Vorgang auf einer Aktivierung des O, die durch Bildung von Cu-Komplexsalzen z. B. Phthalocyanin, Diäthylthiokarbamat und Kondensationsprodukten von Äthylendiamin mit aromatischen Aldehyden aufgehoben werden kann. Fe ist 1000 bis 10000 mal weniger gefährlich, Co höchstens in Form von Sikkativen. Das sehr gefährliche Mn kommt nur in billigen Mischungen vor. Der höchstzulässige Gehalt von Cu + Mn beträgt  $4 \cdot 10^{-3} \%$ . Künstlicher Kautschuk ist ebenso empfindlich, nicht aber Polyvinylchlorid. Bildung von Peroxyden kann durch Verwendung von Regeneraten herabgemindert werden. Das in der Luft spurenweise vorhandene Ozon wirkt namentlich beim Mastizieren (Rißbildung). Die Ozonanfälligkeit kann durch Überziehen mit einem ozonresistenten Film (Paraffin, Akrylnitril-Kopolymere) vermindert werden. Die schädliche Einwirkung kurzwelliger Strahlen kann durch Lichtfilter beseitigt werden. Die Wirksamkeit der Antioxydantien bei höherer Temp. wird am besten durch die Gewichtsmenge gemessen, die eine 50 proz. Dehnung herbeiführt.

Steiner (Dachau)

Van der Bie, G. J. - Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek Bogor (Buitenzorg), Java, Über die Hemmung der Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk bei Gegenwart von Kupferverbindungen. (Rev. Gén. Caoutch. 27, 655, 1950).

Unter den Antioxydantien des vulkanisierten Kautschuks spielen die Anti-Kupfermittel, die den zerstörenden Einfluß der Cu-Verbindungen auf die Kautschuksubstanz durch sog. negative Katalyse hemmen sollen, die wichtigste Rolle.

Befindet sich eine komplexe Cu-Verbindung in Gegenwart anderer Cu-Ionen, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, z. B.  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2 \text{CN}^-$ . Es scheint aber, daß das Cu-Ion auch mit nicht ionisierten Verbindungen Komplexverbindungen gibt, deren Bildung nicht auf den Ionenzustand, sondern auf die Elektronenkonfiguration des Cu-Ions zurückzuführen ist, das der Edelgaskonfiguration des Kryptons zustrebt. Die größere Wirksamkeit der Cu-Seifen gegenüber  $\text{CuSO}_4$  ist nicht nur auf ihre größere Löslichkeit in der Kautschukphase, sondern auch auf die nur schwachen Koordinationsbindungen zurückzuführen, was beim koordinationsbindungs-freien CuCl noch größere Aktivität bewirkt.

Die Bildung der Cu-Komplexe wird geprüft, ebenso wie die Beziehung zwischen Struktur und Hemmwirkung. Unter den Cu-Komplexverbindungen sind jene, die eine Kombination der Phenolgruppe mit einem aromatischen Amin oder einer aromatischen  $\text{—N=C—}$  Verbindung enthalten, besonders günstig, z. B. Disalizyläthylendiamin oder  $\text{NN}'\text{—}\beta\beta\text{—}$ Naphthyl—p—Phenylendiamin. Die Blockierung des Cu ist am weitestgehenden im Cu-Phthalocyanin. Von S-Verbindungen sind als Hemmstoffe das Mercaptobenzimidazol und S-haltige Beschleuniger zu nennen.

Steiner (Dachau)

Späth, W., Grundtendenzen der mechanischen Kautschukprüfung. (Gummi und Asbest 1950, 11, 302). (2 S.).

Im Zusammenhang mit ständigem Bemühen um die Qualitätsverbesserung, die Standardisierung und die Kontrollierbarkeit des NK, um dessen Wettbewerbsfähigkeit mit dem Kunstkautschuk zu

erhalten und zu verbessern, wurde auf die Bedeutung der „resilience“ für die Beurteilung von Elastomeren verwiesen. Diese ist beim NK nach einer neuen Form der Messung noch entscheidender gegenüber den Kunstkautschuken gestärkt worden. Auch ist der in Wärme sich umwandelnde Arbeitsverlust beim NK geringer. Es wird die Veränderung der Rückpralldämpfung und der dynamischen Dämpfung bei Temperaturen von  $-20^\circ$  bis  $+100^\circ \text{C}$  aufgezeigt in An- und Abwesenheit von Weichmacher und dabei ein bemerkenswerter Gleichlauf festgestellt. Bei der Bewertung der Reißfestigkeit wird der im Moment des Bruches tatsächlich vorhandene Querschnitt der Probe zum sogenannten Festigkeitsprodukt verwertet und diese Größe bei den verschiedenen Temperaturen verfolgt, wobei der NK einen wesentlich geringeren Abfall zeigte als die Kunstkautschuke. Aus diesen Tatsachen wird gefolgert, daß durch den geringeren Abfall dieser wertvollen Eigenschaften mit steigender Temperatur der NK eine geringere Erhitzung bei der Beanspruchung im Reifen ergibt und bei sehr tiefen Temperaturen durch die Wärmebildung bei der Beanspruchung in einen solchen Temperaturbereich kommt, daß er seine günstigsten Eigenschaften zeigt. Es wird auf die Notwendigkeit verwiesen, die dynamischen und Festigkeitsprüfungen auf die im praktischen Betrieb tatsächlich zu erwartenden Temperaturen auszudehnen. Allerdings erscheint die summarische Höherbewertung des NK gegenüber „allen künstlichen Stoffen“ doch etwas willkürlich. (D. Ref.).

E. HÖB (Aachen)

#### e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Bovey, F. A. u. I. M. Kolthoff-Minnesota, Der Mechanismus von Emulsionspolymerisationen. IV. Kinetik der Polymerisation von Styrol in Wasser und Seifenlösungen. (J. Polymer Sci. 5, 487, 1950). (17 S.).

Die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Styrol in Wasser und in Lösungen von Dodecylaminhydrochlorid (DAH), Kaliumpalmitat und Kaliumlaurat wurden bestimmt. In Wasser und in DAH-Lösungen (0,001—0,1 molar) gilt die Gleichung  $-d(M)/dt = K(M)^2(C)^{1/2}$  [(M) ist die Styrolkonzentration und (C) die Kaliumpersulfatkonzentration]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K beträgt in DAH-Lösungen nur ca. 68% von der in reinem Wasser. Aus den Werten der Polymerisationsgeschwindigkeiten und Molekulargewichte der 40°- und 50°-Polymerisate, die in Gegenwart von Persulfat (0,0062 molar) und DAH (0,093 molar) hergestellt worden waren, wurden die Aktivierungsgeschwindigkeiten (Geschwindigkeiten der Erzeugung monomerer Radikale) bei 40 und 50° berechnet:  $d(R)/dt = 3,08 \cdot 10^{-5}$ , bzw.  $14,1 \cdot 10^{-5}$  Mol/Ltr./Stunde. Im wesentlichen ist die Aktivierungsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Styrols unabhängig und bei diesen Versuchen von derselben Größenordnung wie bei der üblichen Emulsionspolymerisation und einer getrennten Styrolphase. Die DAH-Konzentration hat kaum einen Einfluß auf die Aktivierungsgeschwindigkeit; diese wird aber in Abwesenheit von Emulgatoren viel kleiner. Das Molekulargewicht des Polymerisats ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Persulfatkonzentration. In Lösungen fettsaurer Seifen sind die Polymerisationsge-

schwindigkeiten von Styrol größer als in DAH-Lösungen und folgen keiner einfachen kinetischen Beziehung in Bezug auf das Styrol; sie liegen jedoch näher bei erster als bei zweiter Ordnung. Es ist noch nicht geklärt, ob die Polymerisationsreaktion zweiter Ordnung von Styrol in DAH-Lösungen und in Wasser von grundsätzlicher Bedeutung oder das Ergebnis sekundärer Faktoren ist. Als ein Beweis für einen „normalen“ bimolekularen Radikalabbruch (Rekombination) wird die Tatsache angesehen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten in W. und in DAH-Lösungen proportional bzw. die Molekulargewichte der Polymerisate umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Persulfatkonzentration sind.

Schäff (Frankfurt-M.)

### f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Juda, W. und M. Carron-Worcester, Mass., Gleichgewicht und Geschwindigkeit des Natrium-Wasserstoffaustausches an kohlenstoffhaltigen Austauschern in Berührung mit Chlorid-Lösungen. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3295, 1948).

Gleichgewicht und Geschwindigkeit des Natrium-Wasserstoffaustausches an Amberlite IR-100 AG, JONAC C — 200, Dowex 30 und ZEOKARB in Berührung mit Chlorid-Lösungen wurden nach dem Massenwirkungsgesetz bzw. einer Geschwindigkeitsgleichung II. Ordnung berechnet. Die „Konzentrations“-Gleichgewichtskonstanten waren in einem Konzentrationsbereich der wäßrigen Phase von 0,001 bis 1 n auf weniger als 20% konstant. Es wird gezeigt, daß sie den aus den Aktivitäten berechneten Gleichgewichtskonstanten proportional sind. Der Proportionalitätsfaktor ist das konstante Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten von Natrium und Wasserstoff in der Austauscher-Phase. In Bestätigung früherer Arbeiten entsprechen die Austauschgeschwindigkeiten Reaktionen II. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen etwas von der Ionenstärke in der wäßrigen Phase ab.

A. Münster (Frankfurt a. M.)

Tompkins, E. R.-Berkeley, Calif., Trennung des Radiums vom Barium durch eine Ionen-Austauschsäule. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 3520, 1948).

Ein Gemisch von gleichen Teilen Strontium und Barium mit 0,01% Radium wird aus einer Lösung an einer Säule aus kolloidem Dowex 50 (Kunstharz) adsorbiert und mit 0,5 m Ammoniumnitratlösung ( $pH=7,8$ ) ausgewaschen. Die abfließende Lösung wird in Fraktionen unterteilt. In den ersten 9 Fraktionen sind Strontium und Barium quantitativ enthalten, während Radium erst in der 13. Fraktion quantitativ wiedergewonnen ist.

A. Münster (Frankfurt a. M.)

Dickel, G., Über neue Möglichkeiten der Isotopentrennung mittels Ionenaustauschers. (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 54, 353, 1950). ( $4\frac{1}{2}$  S.).

Wird eine Lösung, die zwei Isotope Kationen enthält, durch ein mit einem Kationenaustauscher gefülltes Trennrohr geführt, so wird das leichtere Isotop schneller gegen das „Hilfskation“ ausgetauscht als das schwerere. Der erste Anteil der

austretenden Lösung — die „Spitze“ — ist daher am schwereren Kation angereichert. In der nachfolgenden Lösung nimmt aber die Anreicherung ab, bis die ursprüngliche Zusammensetzung erreicht ist. Der Verfasser läßt im Trennrohr gleichzeitig die Lösung in einer und den Austauscher in entgegengesetzter Richtung wandern, wodurch kontinuierlich eine Lösung von der Zusammensetzung der Spitze gewonnen werden kann. Es liegt hier aber noch ein „Restverfahren“ vor, da die Hauptmenge der zu trennenden Ionen mit dem Austauscher fortgeführt wird. Es kann aber auch nach einem vollständigen Gegenstromverfahren gearbeitet werden, in dem das Hilfskation fortfällt und ein Austausch nur zwischen den isotopen Ionen stattfindet. Über die technischen Einzelheiten soll an anderer Stelle berichtet werden. In der vorliegenden Abhandlung werden die Gleichungen entwickelt, die unter vereinfachenden Annahmen oder zeichnerisch die Berechnung des Trennfaktors ermöglichen und erkennen lassen, von welchen Faktoren er abhängt.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Mukherjee, S., M. L. S. Gupta und R. N. Bhattacharyya-Kalkutta, Die Adsorption von Säuren, Basen und Alkaloiden durch synthetische Ionenaustauschharze. (J. Ind. Chem. Soc. 27, 156, 1950). ( $12\frac{1}{2}$  S.).

Die Gleichgewichtsisothermen von 4 Kationenaustauschern mit NaOH und mit einigen Alkaloiden und von 2 Anionenaustauschern mit  $H_2SO_4$  werden bestimmt. Sie gehorchen der Freundlich'schen Gleichung, was darauf schließen läßt, daß keine chemischen Reaktionen vorliegen, sondern Adsorption.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Cosgrove, J. D. und J. D. H. Strickland-Royal Arsenal, Woolwich, Kationenaustauschharze. Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf den Austausch einwertiger Ionen. (J. Chem. Soc. 1950, 1845). (8 S.)

Die Austauschisothermen der  $K^+$ ,  $NH_4^+$  und  $H^+$ -Ionen aus synthetischen Harzen wurden bestimmt. Aus diesen sind die Austauschwärmen, die freien Energien des Austausches und die „Konstanten“  $K'$  des Massenwirkungsgesetzes berechnet.  $K'$  ist gleich der wahren Konstanten, in der jedoch das Verhältnis der unbekannten Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Harzphase gleich 1 gesetzt ist. Für den  $K^+/NH_4^+$ -Austausch ist  $K'$  einigermaßen konstant. Sonst nimmt es mit der Konzentration stark ab. Ursachen hierfür können sein die Adsorption der Ionen neben deren Austausch, die Adsorption von Wasser und die mit Arbeitsleistung verbundenen Volumänderungen durch Quellung des Harzes und Austausch von  $H^+$  gegen  $K^+$ -Ionen. Trotzdem ist das für gleiche Konzentrationen bestimmte  $K'$  ein brauchbares Maß für die Güte eines Austauschers.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Makrowitz, H. und G. E. Kimball, Der Einfluß von Salzen auf die Viskosität von Polyakrylsäure-Lösungen. (J. Coll. Sci. 5, 115, 1950).

Die Viskosität von Polyakrylsäure-Lösungen hängt ab vom Salzgehalt, dem Neutralisationsgrad und der Konzentration des Polymeren. Die Viskosität wird als Funktion dieser Variablen unter Verwendung von NaCl als Salz gemessen. Die

Wirkung anderer Salze hängt, wie gezeigt wird, von der Ladung und der Konzentration des Kations in stärkerem Maße ab als von der Ionenstärke. Ein zweifach geladenes Kation ist wirksamer als ein einfach geladenes Ion. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Salzgehalt wird durch eine empirische Beziehung ausgedrückt, die bei kleinen Konzentrationen gültig ist. — Die einzelnen Theorien bezüglich des Verhaltens von Polyakrylsäure-Lösungen werden miteinander verglichen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Breitenbach, J. W. und H. Karlinger-Wien, **Über Quellung von vernetzter Polymethakrylsäure.** (Mh. Chem. 80, 311, 1949). (1 S.).

Es wurden Quellungsversuche in Wasser mit Polymethakrylsäure, die schwach mit Divinylbenzol vernetzt war, durchgeführt, wobei formbeständige Gallerten, bis zu 99,7% Wasser enthaltend, beobachtet wurden. Die  $pH$ -abhängige Quellung nimmt mit Alkalizusatz erheblich zu und beim Ansäuern sehr stark ab. Dies wird erklärt durch die mit steigendem  $pH$  zahlenmäßige Zunahme der Anionen (damit der hydrophilen Zentren im Gellagerüst) und der damit einhergehenden Entknäuelung durch zunehmende gegenseitige Abstoßung der negativen Ladungsträger.

W. Trautvetter (Troisdorf)

## VIII. Faden- und Folienforschung

### a) Allgemeines

Moore, A. T., L. W. Scott, I. V. de Gruy und M. L. Rollins-New Orleans, **Die Quellung der Baumwolle in Wasser: Eine mikroskopische Studie.** (Text. Res. J. 20, 620, 1950). (10 $\frac{1}{3}$  S.).

Quantitative Bestimmung der Quellung durch mikroskopische Ausmessung des Faserquerschnitts. Die geringen und im Vorzeichen wechselnden Unterschiede des Quellvermögens zwischen ausgereifter und nicht ausgereifter Baumwolle hängen mit der Wanddicke der Faser zusammen. Während Flachs und Viskosereyon doppelt so stark quellen wie Baumwolle, besitzt Fortisan nur zwei Drittel von deren Quellvermögen, Nylon überhaupt keines.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Hückel, P., **Entstehung des Haarfilzes und Einfluß der Walke auf die Filzbildung** (Melliand Textilber. 31, 689, 1950). (5 S.).

Der Einfluß des Beiz- und Walkvorganges auf die Kräuselung bzw. Filzbildung wird im Hinblick auf die Elöd-Zahnsche bzw. Speakmansche Theorie der Superkontraktion am Beispiel des Kaninhaares an Hand eigener Versuche besprochen, wobei besonders der Einfluß der Faserdicke mathematisch behandelt und berücksichtigt wird.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Wegener, W., **Ein neuer Dehnungs-Spannungsmesser für dynamische Dauerstandbeanspruchung.** (Melliand Textilber. 31, 668, 1950). (2 $\frac{1}{2}$  S.).

Vom Verf. ist ein durch Patent geschütztes Gerät entwickelt worden, welches die Ermüdung eines periodisch gespannten und entlasteten Fadens, die z. B. für die Beurteilung von Reifencord sehr wichtig ist, photographisch registriert.

Sippel (Freiburg i. Br.)

### b) Faser- und Fadenzustand

Fröhlich, H. G.-Badenweiler, **Die Herstellung von künstlichen Proteinfasern. Überblick über die Entwicklung der Nachkriegsjahre.** (Melliand Textilber. 31, 663, 1950) (3 $\frac{1}{2}$  S.).

Beschreibung der Herstellungs- und Nachbehandlungsverfahren insbesondere von Kasein-, Ardil- und Zeinfasern. Bei der Kaseinfaser spielt die Reifung der Spinnlösung eine Rolle (Entknäuelung der Makromoleküle); die trocken gesponnene Faser ist reißfester als die naßgesponnene. Zur Stabilisierung gegenüber kochenden sauren Färbädern wird azetyliert, oder mit Salzsäure, Formaldehyd und salpetriger Säure oder mit Siliziumhalogenid nachbehandelt. Zein wird aus Maisrückständen mit Isopropylalkohol extrahiert, in Natronlauge unter Zusatz von Harnstoff und evtl. Formaldehyd gelöst, in ein saures Bad gefällt und auf Galetten nachverstreckt. Nachbehandelt wird wiederum mit Formaldehyd, evtl. azetyliert. Zur Herstellung von Ardil wird Erdnußprotein alkalisch extrahiert, gefällt, denaturiert, in Lauge gelöst und nach Reifung in ein Säurebad (unter Verstreckung im Fällbad) versponnen; nachbehandelt wird mit Formaldehyd bzw.  $SO_2$  bzw. Schwefel- und Phosphorchloriden oder Metallsalzen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Elöd, E. und H. G. Fröhlich-Badenweiler, **Das Verhalten von Polyurethanfasern.** (Mell. Textilber. 31, 759 1950) (3 $\frac{1}{2}$  S.).

Anschließend an frühere Untersuchungen über die Aufnahme von Säuren, Natronlauge und Farbstoffen durch natürliche Proteinfasern und durch ihre synthetischen Verwandten, die Polyamide, wurden nunmehr auch die Polyurethanfasern in den gleichen Richtungen untersucht. Es sollte überprüft werden, ob sich dabei die durch Polyaddition aus Polyisocyanaten und Glykolen entstehende, die Polyurethane kennzeichnende Gruppierung  $-O-CO-NH-$  von der Säureamidgruppe der Polyamid- bzw. Proteinfasern unterscheidet. Die Versuche ergaben, daß die Aufnahme der Säuren, sowie von Alkali, durch die Polyurethanfaser in ähnlicher Weise erfolgt wie durch die Protein- bzw. Polyamidfaser. Kolloidchemisch ist bemerkenswert, daß die Quellung mit steigendem  $pH$  stetig abnimmt. In 10n Natronlauge beträgt sie etwa 6%, ihr Minimum (bei etwa  $pH$  11,5) 5,5%. Der höchste Quellwert beider Fasern wird mit Monochlorsäure erreicht. Die Molgewichte der mit Säuren und Alkalien behandelten Fasern lagen bei 7–8000. Das färberische Verhalten der Polyurethane zeigte gegenüber den Polyamiden einige Verschiedenheiten. Die Farbstoffaufnahme beginnt erst in stark saurer Lösung und beträgt 1,5%, während Polyamide unter den gleichen Bedingungen 5–10 mal mehr aufnehmen. Basische Farbstoffe dagegen werden ähnlich wie von Proteinfasern aufgenommen. Dabei handelt es sich scheinbar nicht um Lösungsgleichgewichte. Dämpfen unter Druck verbessert die färberischen Eigenschaften, erhöht aber auch die Aufnahme von Säuren. Die Verfasser glauben diese Umstände auf eine Abspaltung von  $CO_2$  und die dadurch gebildeten freien  $NH_2$ -Gruppen zurückführen zu sollen. (7 Kurvenbilder, 8 Tabellen). (Das Einheitszeichen für die Masseneinheit Millival ist mval und nicht M-val; auch gibt es keine Mehrzahl dafür, etwa M-vale und mvale, ebensowenig wie man z. B. vier Gramme sagt bzw. 4 ge schreibt; Ref.).

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

### d) Textilveredlung und Färberei

Remington, W. R. und S. K. Gladding-N. Jersey, **Die Gleichgewichte beim Färben von Nylon mit sauren Farbstoffen.** (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2553, 1950). (7 S.).

Durch die Untersuchung wird der Mechanismus der Färbung von Nylon und dessen Zerstörung durch überschüssigen Farbstoff aufgeklärt. Nach einer von Gilbert und Rideal (Proc. Roy. Soc. London A 182, 335 1944) für Wolle entwickelten und von den Verfassern Nylon angepaßten Theorie sind die endständigen Aminogruppen und ebenso viele von den im Überschuß vorhandenen Karboxylgruppen ionisiert. Bei der Färbung mit Farbsäure nimmt das Aminoion ein Anion der Farbsäure und das Karboxyion ein Proton auf. Nylon nimmt entsprechend einer kleineren Zahl von Aminogruppen viel weniger Farbstoff auf als Wolle. Auf die erste, verhältnismäßig schnelle Aufnahme folgt aber eine langsame mit gleichzeitiger Zerstörung der Nylonfaser. Das beruht auf Hydrolyse und Zerreißen der Kettenmolekeln, wodurch neue Aminogruppen frei werden. Es ist deshalb sehr wichtig, die Zahl (A) der ursprünglich vorhandenen endständigen Aminogruppen zu kennen. Die gewöhnlichen analytischen Methoden versagen dafür. A kann aber nach der Methode von Gilbert und Rideal bestimmt werden: Auf statistischem Wege erhält man für die partielle molare freie Energie des Farbstoffs in der Faser und in dem Farbbad Ausdrücke, die für das Gleichgewicht einander gleichgesetzt werden können. Daraus ergibt sich die Gleichgewichtskonstante  $k = D_F(D_F + X)/(A - D_F)^2(H^+)(D^-)$ , oder umgeformt  $\sqrt{D_F(D_F + X)/(H^+)(D^-)} = A/\sqrt{k} - D_F/\sqrt{k}$ .

Die Konzentration  $D_F$  des Farbstoffs in der Faser wird nach deren Auflösung in o-Chlorphenol mit 10% Pyridin kolorimetrisch bestimmt, ebenso  $(D^-)$  im Bad. Den Überschuß X der Karboxylgruppen über die Aminogruppen findet man durch Titration.  $(H^+)$  wurde mit Glaselektrode bestimmt. Nach der Theorie muß der linke Ausdruck der Gleichung als Funktion von  $D_F$  eine Gerade geben. Das ist für alle untersuchten Farbstoffe der Fall, und daher kann aus der Neigung der Geraden und dem Ordinatenabschnitt A und k gefunden werden. Ebenso bewährt sich eine entsprechende für Mischungen von zwei Farbstoffen entwickelte Gleichung.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Barth, H., **Über das Dämpfen von Drucken auf Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle.** (Mell. Textilber. 31, 707 u. 771, 1950). (7½ S.).

Der Verfasser zeigt, gestützt auf eigene Versuche und solche anderer Fachleute, an dem Druck von Küpenfarbstoffen, daß die chemischen Vorgänge beim Dämpfen nur dann optimal verlaufen, wenn günstige physikalische Bedingungen herrschen. Küpenfarbstoffe werden zusammen mit Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalien, Hilfsmitteln und Verdickung aufgedruckt. Beim Dämpfen wird Wasser aus dem Dampf absorbiert, das die wasserlöslichen Teile des Druckansatzes löst. Gleichzeitig wird Formaldehyd aus dem Rongalit abgespalten und Sulfinsäure gebildet, die energisch reduziert. Die Spaltung ist endotherm, die Oxydation des Sulfoxylats exotherm. Die gelöste Leukoverbindung wird von der Faser aufgenommen. Von einer Unzahl von Faktoren sind

diese Vorgänge abhängig, wobei die Beschaffenheit des Dampfes, der Dispersitätsgrad der Farbstoffe und die Verdickungsmittel von Bedeutung sind. Letztere sollen eine möglichst große spezifische Wärme besitzen. Von ihr hängt die Temperatursteigerung beim Dämpfen und ebenso die Wassermenge ab, die kondensiert wird. Auf andere Zusammenhänge kann nicht näher eingegangen werden. Die nicht kolloiden Stoffe beeinflussen die Vorgänge dadurch, daß sie Wasser aufnehmen. Dabei wird Wärme frei. Die Alkalien lösen sich unter Abgabe, das Sulfoxylat unter Aufnahme von Wärme. Der Dampfdruck der Lösung muß sich im Gleichgewicht mit dem Dampfdruck im Dämpfer befinden. Daher wird die Lösung höher als Wasser siedend. — Ein Küpenfarbstoff, dessen Redoxpotential ( $r_H$ ) jenem der Alkali-Sulfoxylat-Verdickung nahekommt, wird langsamer reduziert als ein solcher, dessen  $r_H$  niedriger ist. Es wird ferner erläutert das Trocknen der Drucke, die Wasseraufnahme der verschiedenen Fasern bei verschiedener Temperatur des Dampfes, der Anstieg der Temperatur des bedruckten Gewebes, seine Wasseraufnahme beim Lagern vor dem Dämpfen (Verlust an Rongalit) sowie die entscheidende Bedeutung der Beschaffenheit des Dampfes (Luftgehalt 0,3%). Einfacher liegen die Verhältnisse beim Dämpfen der Drucke von wasserlöslichen Farbstoffen und der übrigen Arten von Farbstoffen. Immer aber sollte berücksichtigt werden, daß ein höherer Luftgehalt des Dampfes das Absorptions-Gleichgewicht bei etwa 100° beeinflussen kann. Grundsatz muß bleiben, daß auf die physikalischen Vorgänge beim Dämpfen die gleiche Aufmerksamkeit gerichtet werden muß wie auf die chemischen. Die Arbeit schließt eine empfindliche Lücke insofern, als dem Dämpfen, diesem wichtigsten Vorgang der Zeugdruckerei, selbst die neuesten Lehrbücher der Chem. Technologie der Gespinnstfasern immer nur den gleichen nichtssagenden Satz widmen: „Nach dem Drucken wird gedämpft“.

K. Brass (Prag, jetzt Lindau)

## IX. Biochemie und Physiologie

### a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Biebl, R.-Wien, **Zellphysiologische Beobachtungen an panaschierten Abutilon-Pflanzen** (Österr. bot. Z. 97, 168, 1950). (12 S.).

In der Resistenz gegen Lösungen von  $H_3BO_3$ ,  $ZnSO_4$ ,  $MnSO_4$  und  $VOSO_4$ , der Glyzerin- und Harnstoffpermeabilität und im osmotischen Werte (0,3–0,4 Mol  $KNO_3$ ) verhält sich das Mesophyll grüner und gelber Blattanteile übereinstimmend, aber nach mehrtägigem Überführen in Leitungswasser sinkt der osmotische Wert blattgrüner Zellen auch im Licht schnell auf 0,2 Mol, während der grüne Blätter im Licht in einer Woche 0,75 Mol erreichen kann. [Die Leitung aus grünen in gelbe Zellen ist also zum Unterschied von intakten Blättern nicht möglich].

Pfeiffer (Bremen)

Pecksieder, M. E.-Wien, **Zur Frage der Farblonenpermeabilität des Protoplasmas.** (Biol. Gener. 19, 225, 1950). (11 S.).

Die Frage, wie weit in den sauren Bereich hinab die Anfärbbarkeit speicherstoffhaltiger Zellsäfte für Akridinorangelösungen abgestufter  $CH$  reicht, ist an der Blattoberhaut verschiedener

Leguminosen und Kompositen geprüft worden. Die Schwellen, bei denen die Färbung ausklingt, reichen verschieden weit bis ins saure Gebiet. Wegen des Vorkommens dieser Anfärbungsschwellen wird die Annahme einer Ionenpermeation als Ursache der Anfärbung aus sauren Farbbädern abgelehnt und statt dessen angenommen, daß die Färbung auf der Permeation in geringen Mengen vorhandener undissoziierter (lipidlöslicher) Salz-molekeln beruht.

Pfeiffer (Bremen)

Biebl, R. - Wien, **Permeabilitätsversuche an der Kartoffelpflanze.** (Österr. bot. Z. 95, 129, 1948). (18 S.).

Neben den wenigen bekannten „schnellen Harnstofftypen“ (Arten von *Gentiana*, *Taraxacum*, *Lamium*, *Campanula*) wird hier die Blattstieloberhaut von *Solanum* als neues Beispiel dafür ermittelt. Verglichen werden kann es mit dem Majanthemumtyp der Permeation (Methylharnstoff schneller als Harnstoff) und dem Gentianatyp (hoher Wert der Harnstoff-, Methylharnstoff- und Glycerinpermeabilität). Für die vermutete Porenaufnahme des Harnstoffs scheint die starke Hemmung der Permeabilität nach Dauerwässerung der Schnitte zu sprechen. Die Hemmung der Harnstoffpermeabilität in alkalischen Phosphatpuffern bedarf weiterer Untersuchung, ob die Wirkung  $pH$ - oder phosphatbedingt ist. Stark ausgeprägt ist die Permeabilitätshemmung für Harnstoff am Rande der Schnitte.

Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A. - Zürich und K. Mühlthaler, **Über den Feinbau von Wurzelhaaren.** (Mikroskopie Wien 4, 257, 1949). (10 S.).

Chlorzinkjodfärbungen an *Zea* beweisen das gegenseitige Durchdringen von Pektin und Zellulose; der Dichroismus weist auf Längsorientierung der Fasern, die polarisationsoptisch und elektronenmikroskopisch bestätigt wird. Die Fasertextur mag mit dem Spitzenwachstum zusammenhängen. Kurze Querfasern ragen am Rande über die Längsfasern des Gewebes hinaus.

Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H. - Jena, **Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration des Zellsaftes und des Außenmediums auf die Harnstoffaufnahme.** (Planta 33, 579, 1948). (22 S.).

Der Zellsaft unterseitiger Oberhautzellen von Sedum-Blättern und anderen Objekten wird mit Neutralrot in etioliertem Zustande ziegelrot, in grünem wein- bis violettrot gefärbt. Aus dem Farbton wird auf die  $C_H$  des Zellsaftes geschlossen; von der  $C_H$  der Preßsäfte, nämlich  $pH$  6,08 etioliert bzw. 5,21 grün, muß als nichts beweisenden Durchschnittswert aus allen Geweben abgesehen werden. [Gegen diese lang überholte Ansicht werden wir die Deutung mit speicherstoffarmen Zellsäften in etiolierten, speicherstoffreichen in grünen Zellen setzen]. Befunde an verschiedenen Objekten, nach denen höhere

Harnstoffpermeabilität mit entsprechendem Speicherungsvermögen für Neutralrot symbat geht, führen zur Verknüpfung beider Erscheinungen und endlich zu dem Schluß, daß die Aufnahme basischer Farbstoffe außer vom Permeationsvermögen der plasmatischen Grenzschichten von dem durch die  $C_H$  und den Dissoziationsgrad beherrschten Verteilungskoeffizienten abhängen. [Übersehen wird, daß Endosmose von Harnstoff nach dem Fickschen Gesetz vom Permeationswiderstande des Plasmas beherrscht wird, diese Gesetzmäßigkeit aber für undissoziierte Farbstoffe nicht zutrifft. Auch wird bei plasmometrischen Messungen nur der osmotisch wirksame, nicht der gebundene Harnstoff ermittelt, eine Speicherung nach Art der Basenfarbstoffe aber nicht berührt].

Pfeiffer (Bremen)

Cowie, D. B., R. B. Roberts und I. Z. Roberts, **K-Metabolismus in Escherichia coli I-II.** (J. cell. comp. Physiol. 34, 243 und 259, 1949). (15 u. 3 S.).

Versuche mit radioaktiven Indikatoren zeigen vollkommene Permeabilität der Zellwand für Na, sehr unterschiedliche für K. Freie K-Ionen dringen leicht ein, besonders bei Glukosezugabe, bis nach Bildung eines Dikaliumsalzes des 1-6-hexosephosphats ein vom Kulturmedium, der Temperatur usw. abhängiges, von Adenosintriphosphat begrenztes Gleichgewicht eintritt. Der Befund, daß durch K die P-Aufnahme stärker als die von Glukose wächst, deutet auf einen weiteren Weg des Hexoseabbaues. Während sich Rb ähnlich wie K verhält, wird Na ohne Einfluß auf den Stoffwechsel gefunden.

Pfeiffer (Bremen)

## b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Wunderly, Ch. - Zürich, **Über die Kolloid-Elution durch Serumprotein, Bence-Jones-Protein und Galle.** (Naturwiss. 37, 454, 1950). (2 S.).

Darstellung der Elution durch verschiedene mg-%-Stufen Serum-, Uroprotein und (zur Bestätigung von Modellversuchen in Kolloid-Z. 117, 137, 1950) Galle.

Pfeiffer (Bremen)

v. Euler, H. - Stockholm, **Reduktone, Aktivierende und antibiotische Wirkungen ihrer p-Aminobenzoensäure- und Sulfonamid-Derivate.** (Kemiska Arbeten, Ny följd 13 II, März 1950) (21½ Seiten).

Im wesentlichen eine vorläufige Übersicht über bisher erschienene Arbeiten. Die Veröffentlichung eines ausführlicheren Vortrages über Reduktone (Stuttgart, 1949/50) mit einer systematischen Übersicht über diese Stoffgruppe und einer Zusammenstellung der bis 1949 vorliegenden Ergebnisse über ihre chemischen Eigenschaften sowie einem Kapitel über einige pflanzenphysiologische Wirkungen von Reduktionen, besonders der Ascorbinsäure, wird angekündigt. Die Bedeutung der Reduktone für bakterielle Vorgänge soll einer später folgenden Monographie vorbehalten bleiben.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

# Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. Heinrich Thiele (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 — Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

## Chemisches Zentralblatt

für festen Auftrag gg. guten Preis gesucht

möglichst komplette Serie von ca. 1897 — 1951

**Biete** freibl. an: Beilsteins Handbuch d. organischen Chemie,  
4. Aufl., Hptw. 1 — 31, Ergw. I, 1 — 27, Ergw. II, 1 — 5 (also kompl.  
mit allen vergriffenen Bänden!)

Gebunden. Gut erhalten. Statt 7597 für nur 5500 DM

**Hugo Blanck**

Technische Buchhandlung

**Stuttgart**

Königstraße 31 B

An- und Verkauf chemischer, physikalischer und technischer  
Bücher und Zeitschriften · Import, Versand

**Bitte Listen über Ihre Spezialgebiete anfordern!**

Gesucht:

**Kolloid-Zeitschrift**

Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

sowie

**Kolloid-Beihefte** Bd. 7

Angebote erbeten an:

**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag**

Darmstadt · Holzhofallee 35

## Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—

(*Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59*)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

*I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur“ and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern“, full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a „must“ for those glass electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.*

*Journal of the American Oil Chemist's Society*

*Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.*

*Physikalische Blätter*

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

# Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal)

(*Technische Fortschrittsberichte Band 51*)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950, Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50

.... dürfte dieser Fortschrittsbericht zu den Büchern gehören, die vom Augenblick ihres Erscheinens ab auf ihrem Fachgebiet unentbehrlicher Bestand werden und selbst den Praktiker der Nachbargebiete unbedingt zur Lektüre verlocken.

*Chemie-Ingenieur-Technik*

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

*Melliand Textilberichte*

---

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

## Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul  
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(*Technische Fortschrittsberichte Band 52*)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, brosch.: DM 24,—, Ganzl. DM 26,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat, gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

---

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT